

Faktorer som styr skillnader mellan totalhalter och lösta halter metaller i ett antal svenska ytvatten

Stephan J. Köhler

Institutionen för vatten och miljö, SLU

Box 7050

750 07 Uppsala

Tel. 018 – 67 31 10

<http://www.ma.slu.se>

Tryck: Institutionen för vatten och miljö, SLU

Uppsala, 2014-08-05

Omslagsbild (egen illustration). Övre delen visar storlekskala i m. Nedan visas den ungefärliga storleken av olika typer av biotiska och abiotiska partiklar och ämnen i vatten. Metaller symboliseras med blå ifyllda cirklar. De kan fastna till lermineraler "clays" (till vänster), till humusämnen ("humus") , järnkolloider ("Iron colloids") och föreligger i jon form (längst till höger). Förekomstformen av metaller avgör om metaller kommer att kunna passera en 0,45µm filter och därmed vara i löst form.

Bakgrund.....	7
Metodik	9
Vattenkemiska analyser	9
Provplatser	9
Markanvändning	9
Vattenkemi.....	9
Kemisk jämviktsmodellering.....	10
Metodik för statistisk analys.....	11
Multipel linjär regression.....	11
Analys av principalkomponenter	12
Resultat.....	13
Totalhalter i de olika områdena	13
Andel metaller i löst form.....	14
Skillnader vid jämförelse mot bakgrundshalter	18
Effekt av markanvändning.....	20
Empiriska modeller	22
Resultat för alla metaller	22
Modellresultat för filtrerbart kobolt (Co)	23
Modellresultat för filtrerbart bly (Pb)	23
Kemiska modeller (Pb, Fe och Al)	26
Diskussion och slutsatser.....	26
Referenser	32
Appendix.....	33
Appendix 1: Analysmetoder för metaller	35
Appendix 2: Bakgrundsdata för områdena	36
Appendix 2 Flödesdata	40
Appendix 3: Former av förekomst av metaller i ytvatten	43
Appendix 4: Tidsserier för bly (för proverna från Dalarnas län).....	48
Appendix 5: Validering av de empiriska modellerna.....	51
Appendix 6: Effekt av flöde (för proverna från Dalarnas län).....	55
Appendix 7: Karta över områden (för proverna i Dalarnas län)	57

SAMMANFATTNING

Analysresultat av metallhalter inom den svenska miljöövervakningen avser den syrelösliga halten av metaller (Me_{total}) i vattenfasen. Enligt definitionen av lösta ämnen i vatten så passerar bara metaller i löst form ($Me_{löst}$) ett **0,45 μm filter** medan metaller i partikulär form (Me_{part}) fastnar i filtret. Resultat från den svenska miljöövervakningen omfattar därför både former av metallerna ($Me_{total} = Me_{löst} + Me_{part}$). Eftersom bara den **lösta fasen anses vara direkt biotillgänglig** kan den nuvarande metoden överskatta metallhalter. För att skatta hur stor andel metaller föreligger i partikulär form utfördes en studie där andel metaller i löst form $Me_{frac} = Me_{löst}/Me_{total}$ undersöktes. Metallerna bly (**Pb**), kadmium (**Cd**), kobolt (**Co**), zink (**Zn**), nickel (**Ni**), koppar (**Cu**), arsenik (**As**), vanadin (**V**) och krom (**Cr**) samt aluminium (**Al**), mangan (**Mn**) och järn (**Fe**) studerades. Mätresultat från **31 stationer** i hela landet samt ett mindre antal stickprov i olika sjöar runt om i landet är inkluderat. I denna rapport studerades I) hur metaller skiljer sig i deras beteende, II) hur man kan skatta halten metaller i löst form ($Me_{löst}$) utifrån kemiska variabler eller kemiska modeller, III) hur olika områden skiljer sig åt, IV) och det testades om markanvändningen kan påverka hur metaller fördelas till sist så testades V) om klassningen av höga metallhalter skulle påverkas om man bara hade tillgång till totalhalter eller halter lösta metaller.

- (I) Medan metallerna **Cu, As, Ni, Cd** oftast förekommer i den så kallade lösta fasen ($Me_{löst}$) kan Zn, Pb, V, Cr och Co bindas till partiklar som fastnar i ett 0,45 μm filter. Andelen metaller i partikulär form (Me_{part}) ökar (+) med stigande pH (+), totalhalt av metaller (+), turbiditet (+), andel partikulärt järn (+), andel partikulärt mangan (+) och ledningsförmågan (+) medan den sjunker (-) med lägre pH (-), och höga värden för båda filtrerat absorbans abs_{420_F} (.) och TOC (-). **pH-värdet** är den variabel som ensam **förklarar den största andelen av variationen**. För skattningen av Me_{frac} innebär detta att områden med någorlunda konstant pH har en liten felmarginal och lite variation över tiden medan områden med större pH-variation särskilt i pH-området **5,5 till 7,0** där effekten är som störst har en större osäkerhet.

- (II) Ekvationer har tagits fram för beräkning av andel metaller i löst form där andra kända kemiska parametrar används som indata.

Fig. 3-6

Tab. 1, 2, 6

Med utgångspunkt från totalhalterna kan man med dessa modeller skatta andelen metaller i partikulär form inom **rimliga marginaler (+/- 25%)** för nästan alla metaller. Regressionerna för metaller i löst form ($M_{\text{löst}}$) som har tagits fram i denna rapport verkar vara **någorlunda universella** för alla studerade områden och påverkas inte av markanvändning eller av om områdena är påverkade. Modellerna förklarar (R^2 resp Q^2) **mellan 70-98%** av den observerade variationen. För den kemiska modelleringen gäller inte detta. De kemiska modellerna fungerar mycket sämre i de påverkade områdena. Orsaken till detta kan vara att det bildas andra partiklar än ferrihydrit ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) i dessa vatten som binder upp metaller som bly. Eftersom dessa områden kalkas ligger det nära att anta att kalcit eller aragonit skulle kunna tänkas förekomma. **De kemiska mönstrarna** som styr förekomst av metaller i löst eller partikulär form är för de flesta metaller **i enlighet med** vad **modellberäkningar** förutsäger. Förekomst av partiklar som lera eller döda organismer är förmodligen den största felkällan för avvikelse mellan de beräknade och uppmätta förhållandena. För en del metaller föreligger **korrelationer mellan M_{frac}** av metaller och M_{frac} av Al, Fe eller Mn som skulle kunna användas för att få bättre skattningar av andel partikulär metall. Det gäller främst **metallerna Pb, Cr och Co**. Detta skulle kunna verkställas genom att bara mäta andel Fe, Al och Mn i partikulär form.

TAB 5
FIG 10, 11,
13, 32-38

FIG 2, 20-22
FIG 7,8

(III) Av analysen framgår att det finns **stora skillnader för M_{frac} för de olika metallerna och de olika områdena**. Det finns inga enkla entydiga mönster bland de 31 olika områden som ingick i denna studie. I sura vatten så som förekommer på stationerna *Lill-Fämtan*, Svartberget, *Lommabäcken*, *Ringsmobäcken* kan dock konstateras att nästan alla metaller är i löst form (M_{part} nära noll) medan i **mer alkaliska och större områden** så som *Dalälven Älvkarleby*, *Stockholm järnvägsbron*, finns **mycket större**

TAB 1
TAB 10

andel metaller i partikulär form. Även i påverkade områden ökar andel metaller i partikulär form (exempel för dess är områdena *Nissan, Emån, Forsån*). Större områden har oftast högre pH-värden eftersom bidragen av välbuffrat grundvatten är större. Detta gäller också för sjöar med längre uppehållstider. Områden med stor andel **åkermark** uppvisar också **högre andel metaller i partikulär form** (t.e. *Holen*). Detta härrör förmodligen av mobilisering av större andel partiklar än i de andra vattendragen.

(IV) **Markanvändningen förklarar upp till 50 % av variationen av**

Mefrac för ämnena Zn och Fe men mindre än 30 % för de två metallerna (Pb, Co) som har högst andel metaller i partikulär form. Variablerna som bidrar signifikant (+ ökande andel metaller i löst form, - sjunkande andel metaller i löst form) till modellerna för Mefrac för ämnena Fe, Zn, Pb och Co är andel sjöar i området (-), avrinningsområdets storlek (-), andel hygge (-), andel åkermark (-) samt andel skog (+), volym pinus contorta (+), volym tall (+) och andel skog annat än på myrmark (+). Faktorer som styr uppehållstider i vatten eller andel partiklar ökar andel metaller i partikulärt form medan förekomst av skog leder till högre andel metaller i löst form.

TAB 4

(V) Andel metaller i partikulär form har en **signifikant inverkan på**

bedömningen i områden där förhöjda metallhalter uppträder. Runt 61 av medianvärden för metaller i de 28 olika stationerna som inte är påverkade av punktkällor ligger 10 gånger över bakgrundsvärden. Skulle man bara betrakta den lösta andelen metaller med samma kriterium så minskar antal värden till ca. 36. I områden med **höga halter av metaller jämfört med bakgrundsvärden** samt i områden med kända punktkällor föreslås det att **mäta andel metaller i löst form** mera regelbundet.

TAB 3

SUMMARY

Results of the analysis of metals in the Swedish environmental monitoring refers to the acid soluble content of metals in the water phase. According to the definition of dissolved components in water only metals in the dissolved form (“Me_{löst}”) pass a 0,45 µm filter while metals in the particulate form (“Me_{part}”) are trapped in the filter. Results from the Swedish environmental monitoring program therefore covers both forms of the metals. Because only the dissolved phase is considered to be directly bioavailable the current method is bound to overestimate metal content. To estimate the proportion of metals present in particulate form a study was performed during which the proportion metals in dissolved form (“Me_{frac}” = “Me_{löst}”/“Me_{total}”) were examined. Metals lead (Pb) , cadmium (Cd) , cobalt (Co) , zinc (Zn) , nickel (Ni) , copper (Cu) , arsenic (As) , vanadium (V), chromium (Cr) and aluminum (Al) , manganese (Mn) and iron (Fe) were studied. Results from 31 stations around the country as well as a smaller number of samples in different lakes around the country are included.

This report studied I) how metals differ in their behavior, II) how to estimate the level of metals in dissolved form (“Me_{löst}”) based chemical variables or chemical models , III) how different catchments differ, IV) it was tested if land can affect how metals are distributed at finally it was tested V) whether a classification of sites with high metal would be affected if one only had access to the total concentrations instead of dissolved metals.

- I) While metals Cu, As, Ni, Cd are mainly (>85%) in the dissolved phase (“Me_{löst}”) both Zn, Pb , V, Cr and Co can be bound to particles and are thus partly trapped in a 0,45 µm filter . The proportion of metals in particulate form (“Me_{part}”) increases with increasing pH, total metal concentration, turbidity, percentage of particulate iron and manganese and conductivity while it decreases with lower pH, and high values for both filtered absorbance (abs420_F) and TOC. pH is the variable that alone explains the largest proportion of the variation. Reliable estimates of “Me_{frac}” thus require reasonably constant pH with a small margin for error and little variation over time. In catchments with higher pH variation especially in the pH range from 5.5 to 7.0 where the effect is greatest, estimates of “Me_{frac}” will have larger uncertainty.
- II) Equations have been developed to calculate the proportion of metals in dissolved form in which other known chemical parameters are used as input. Based on total concentrations these models allow to estimate the proportion of metals in particulate form within reasonable margins for almost all metals. The regressions for metals in dissolved form (“Me_{löst}”) that have been developed in this report seem to be fairly universal for all studied areas. The models explain between 70-98 % of the observed variation. For the chemical modeling is not the case. The chemical models perform much worse in antropogenically affected areas . The reason for this may be that the formation of other particles than ferrihydrite (Fe (OH)₃) in these waters that bind up metals like lead . Because the fields are limed it is close to assume that calcite or aragonite could conceivably occur. The chemical patterns that determine the presence of metals in dissolved or particulate form is for most metals in accordance with the model calculations.

The presence of particles such as clay or dead organisms is probably the greatest source of error for the discrepancy between the calculated and measured conditions. For some metals, good correlations between “Me_{frac}” of metals and “Me_{frac}” of Al, Fe or Mn were observed. This may in some cases be used to obtain better estimates of the proportion of particulate metal. This applies primarily to the metals Pb, Cr and Co and could be accomplished by simply measuring the proportion of Fe, Al and Mn in particulate form.

- III) This analysis reveals that there are significant differences for “Me_{frac}” for the different metals and the different areas. There exist no simple clear pattern among the 31 different areas that were included in this study. In acidic waters in the catchments *Lill-Fämtan*, *Svartberget*, *Lommabäcken*, *Ringsmobäcken* it may be noted that almost all metals are in the dissolved form (“Me_{part}” near zero). In the more alkaline and larger areas such as stations *Dalälven Älvkarleby*, *Stockholm järnvägsbron*, a much greater proportion metals is in particulate form. Even in affected areas the proportion of metals in particulate form increases (example of these areas are *Nissan*, *Emån*, *Forsån*). Larger areas usually have higher pH values as the contributions of well-buffered groundwater is greater. This also applies to lakes with longer residence times. Areas with a high proportion of arable land also exhibit higher proportion of metals in particulate form (te.g. *Holen*). This is presumably related to a larger mobilization of particles than in the other streams.
- IV) Land use explains up to 50 % of the variation of “Me_{frac}” for Zn and Fe but less than 30% for the two metals (Pb, Co) which have the highest proportion of metals in particulate form. The variables that contribute significantly (+ increasing proportion metals in dissolved form, - declining proportion metals in dissolved form) to the models for “Me_{frac}” for metals Fe, Zn, Pb and Co are percentage of lakes in the area (-), drainage area size (-), percentage of logged forest (-), proportion of arable land (-) and percentage of forest (+), volume *pinus contorta* (+), volume *pine* (+) and percentage of forest outside marshlands (+). Factors that control the residence time in the water or proportion of particles increases the proportion metals in particulate form, while the presence of forest leads to a higher proportion of metals in dissolved form.
- V) The fraction of metals in particulate form has a significant impact on the assessment in areas where elevated metal concentrations occur. Around 61 of the median values for metals in the 28 different stations that are not affected by point sources are 10 times above background levels. When just considering the dissolved proportion of metals with the same criterion only 36 of the median values exceed the background levels 10 times. In areas with high concentrations of metals compared to background levels (e.g. 10 times above and higher) and in areas with known point sources, it is suggested to measure the dissolved form of metals more regularly.

BAKGRUND

I EUs direktiv om miljö kvalitetsnormer för prioriterade ämnen (2008/105/EG) anges i bilaga 1, del B, punkt 3 att miljö kvalitetsnormen ska jämföras med analyser baserad på ”upplöst koncentration, dvs den upplösta fasen i ett vattenprov som erhålls genom filtrering genom ett 0,45 µm-filter eller motsvarande förbehandling”. I Guidance Document No. 19 GUIDANCE ON SURFACE WATER CHEMICAL MONITORING UNDER THE WATER FRAMEWORK DIRECTIVE framgår det att vattendragens miljötillstånd ska bedömas utifrån relevanta koncentrationer av utvalda metaller (Kadmium, bly, kvicksilver och nickel) från ett prov som har filtrerats genom 0,45 µm filter i fält samt syresatts inom 24 timmar. I en ny utkommen remiss gällande Havs- och vattenmyndighetens föreskrift HVMFS 2014-XX om ändring i Havs- och vattenmyndighetens föreskrifter (HVMFS 2013:19) om klassificering och miljö kvalitetsnormer avseende ytvatten¹ ska gränsvärden för vatten för ämnena bly och nickel avser biotillgänglig koncentration. Denna koncentration ska beräknas med hjälp av lämpliga modeller för biotillgänglighet. Som indata för dessa modeller krävs halter filtrerade metaller och inte totalhalter.

Analysresultat av metallhalter inom den svenska miljöövervakningen avser den syrelösliga halten av metaller i vattenfasen. Enligt definitionen av lösta ämnen i vatten så passerar bara metaller i löst form ($Me_{\text{löst}}$) ett 0,45 µm filter medan metaller i partikulär form (Me_{part}) fastnar i filtret. Resultat från den svenska miljöövervakningen omfattar därför både former av metallerna. Eftersom bara den lösta fasen anses vara direkt biotillgänglig kan den nuvarande metoden överskatta metallhalter.

I en tidigare rapport (Köhler 2010)² visades att provtagningen och filtrering i fält och provtagning och sedan filtrering i labbet inte skiljer sig signifikant. Detta möjliggör att fortsätta studien av andel filtrerade metaller där proverna filtreras vid ankomsten i labbet. I samma rapport kunde konstateras att olika områden och särskilt sjöar beter sig annorlunda och visar på olika mönster under de tre månader där provtagningen ägde rum. Det konstaterades dessutom att halterna i vissa områden visade sig vara förhöjda gentemot de bakgrundshalter man fastslog i Naturvårdsverket (2008). En analys av andelen filtrerade och ofiltrerade metaller visade dock att en del av detta överskridande bara beror på en förhöjd andel partikulära metaller. Dataunderlaget i de befintliga mätningarna är dock för litet för att kunna dra slutsatser om typiska mönster i tid och rum. Skattningen av andel partikulära metaller är en viktig förutsättning för att kunna skatta retention av metaller i landskapet. Retention i sjöar och vattendrag härrör från sedimentation av partikulärt material som bildas där ändringar i vattenkemin förekommer så som ändringar i pH eller tillförsel av järn och humusämnen. Även här visade det sig att det föreligger för få vattenprover för att kunna ta fram rimliga skattningar på andelen metaller i partikulär form.

Belastning av metaller på vattenmiljön beror på bruttobelastning från primära och

1

https://www.havochvatten.se/download/18.7291b665146f54c1547ee6b/1404804561725/Remissutskick+uppdatering+av+HVMFS+2013_19.pdf

² <http://publikationer.slu.se/Filer/Metalsreportfinal.pdf>

sekundära källor, men även på transport och fastläggning av metallerna inom vattenmiljön. Fastläggning av metaller sker i form av sedimentation av partikulärt bundet metall eller genom adsorption av metallerna på sediment. Andel partikulär metall är en av de viktigaste parametrar för retentionsmodeller (Lindström och Håkansson 2001) som skatta fastläggning av metaller i sediment. Under 2009 påbörjade institutionen för vatten och miljö mäta även filtrerade metallhalter. Detta möjliggjorde att skatta andel metaller i partikulär form med enkla linjära samband (regressionsformler).

En jämförelse mellan regressioner som bygger på empiriska samband och halter av metaller i partikulär form beräknade med hjälp av kemiska jämviktsmodeller visade att de empiriska sambanden hade en betydligt högre precision. I den tidigare rapporten togs inte hänsyn till möjliga samband mellan andel metaller i partikulär form och markanvändningen eller flödessituationen.

Syftet med föreliggande studie är att ta fram mera pålitligare bättre regressionsekvationer som kan skatta **metaller i löst form samt andel partikulär metall** med ytterligare data utöver de kemiska parametrar som användes tidigare nämligen:

- a. Sammanställning av föreliggande mätdata för totalhalter och halter partikulära metaller från miljöövervakningens databas och andra relevanta data där de är tillgängliga.
- b. Sammanställning av indata till en statistisk analys av de utvalda provplatserna.
- c. Utveckling av regressionsmodeller för prediktion av andel metaller i partikulär form.
- d. Utvärdera effekten av användning av lösta metaller för bedömning av halter i ett begränsat antal vattendrag

METODIK

Detta kapitel beskriver hur de kemiska analyserna utfördes och vilka provplatser som ingick i studien. Det beskrivs också vilka förkortningar som används och vilka typer av beräkningar som utfördes. I den sista delen beskrivs hur de kemiska modelleringar genomfördes. Några exempel beräkningar presenteras för att åskådliggöra hur metallerna kan fördelas mellan löst och partikulär form i närvaro av humus, lera och partikulära faser av mangan och järn

VATTENKEMISKA ANALYSER

Analysmetodiken för bestämning av metallhalter i prover från vattendrag och sjöar samt halter av metaller i filtrerade prover är beskrivna på hemsidan av Institutionen för vatten och miljö (IVM (2012)). Metallanalyserna sker i dagsläget på surgjorda ofiltrerade vattenprov, vilket innebär att en del metaller som är löst adsorberade till partiklar följer med i analysen. Syramängden är däremot inte tillräckligt stor för att i nämnvärd omfattning bryta ner partiklarna. Metodiken för provtagning av filtrerade prover är beskrivna i Köhler (2010) där det även presenteras vilka systematiska skillnader som uppstår när man jämför de båda analysätten. De tre analysstegen för gällande tekniken samt provbehandling av filtrerade prover är beskrivna i Appendix 1. I rapporten används följande termer: $M_{\text{löst}}$, M_{total} , M_{part} och M_{frac} . $M_{\text{löst}}$ avser metaller som passerar ett $0,45 \mu\text{m}$ filter. Totalhalter metall (M_{total}) är analysresultat enligt den gällande metoden som är beskriven i appendix 1. Skillnaden mellan M_{total} och $M_{\text{löst}}$ betecknas med M_{part} och andel metaller i löst form (M_{frac}) skattas som $M_{\text{löst}}/M_{\text{total}}$.

PROVPLATSER

Provplatserna omfattar ett 30-tal ställen med vardera runt 25 provtillfällen samt stickprover från 89 olika sjöar som provtogs i samband med provtagningen av sjöar i omdrev 2011. Totalt så föreligger det 860 mätillfällen.

MARKANVÄNDNING

Uppgifter om markanvändning var inte tillgänglig för alla platser utan det var nödvändigt att använda sig av både data från Länsstyrelsen i Dalarna och från Institutionen för vatten och miljö tillkom uppgifter om markanvändning från svenskt marktäckedata från CORINE (Hagner et al. 2005) för områden som ingår i miljöövervakningsprogrammet. Markanvändning för de nedanstående parametrarna överensstämde bra mellan de två olika datakällorna. I fall det fanns information från två håll så användes medelvärden. Data för de fyra viktigaste typerna av markanvändning (åkermark, skog, myrmark, öppen vatten och annat) är införda i Appendix 2.

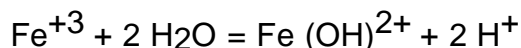
VATTENKEMI

Provplatserna karakteriserades med avseende på för detta projekt relevanta kemiska parametrar: pH, konduktivitet, turbiditet, järnhalt, sulfat och halten organiskt kol (TOC). Dessa data är införda i Appendix 2. För metallerna bestämdes totalhalt metaller med den gängse metoden (M_{total}), och metaller i så kallad löst form som betecknar metaller som

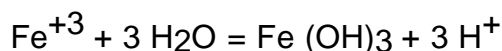
passerar ett 0,45µm filter (Me_{löst}). Utifrån dessa två värden kan $M_{frac} = Me_{löst}/Me_{total}$ eller $M_{part} = Me_{total} - Me_{löst}$ beräknas.

KEMISK JÄMVIKTSMODELLERING

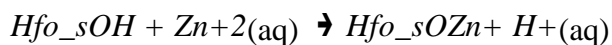
Som det nämndes ovan kan metaller förekommer både i löst och i partikulär form. Förekomst av metaller i partikulär form styrs av utfällning samt adsorption. De flesta katjoner och även tungmetallerna hydrolyserar lätt så som järn enligt följande schema:



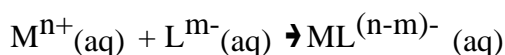
Vid högre pH värden kan denna reaktion leda till utfällningar så som ferrihydrit (Fe(OH)₃) eller gibbsit (Al(OH)₃):



Koncentrationerna av tungmetallerna som skulle krävas för utfällning av metallhydroxider så som Zn(OH)₂, Cu(OH)₂ etc. är dock för låga i opåverkad ytvatten. Dessa metaller kan dock bilda stabila komplex med negativ laddade ytor. Dessa ytor kan finnas hos oorganiska eller organiska kolloidala eller andra partikulära faser. Bindning till oorganiska kolloider (*Hfo* = hydroferreous oxide = ferrihydrit) kan beskrivas som:



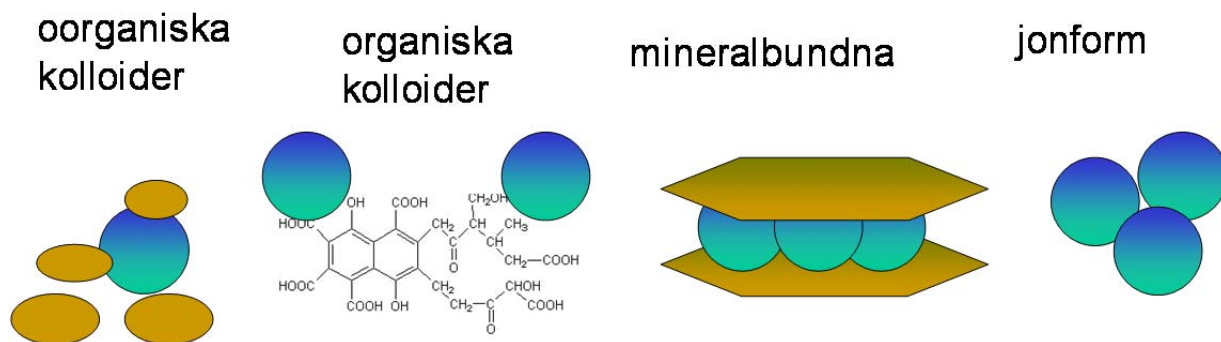
bindning till organiska kolloider (L^{m-})



och bindning till ytor av mineraler samt jonbyte:



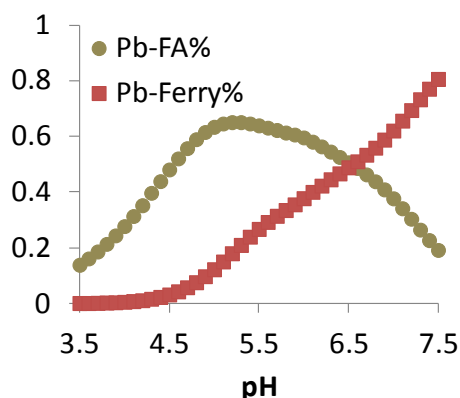
Metaller kan även vara fastlagt i mineraler så om lermineraler, karbonater, fosfater eller silikater.



Figur 1: Fyra olika typer hur metaller kan förekommer i ytvatten från vänster till höger: bunden till oorganiska kolloider, bunden till humus, mineralbunden och in jonform.

Metaller i ofiltrerade vattenprover kan således förekommer i fyra olika typer. I den nuvarande metoden kan det tänkas att den liten men signifikant del av metaller härrör från en kemisk upplösning av mineraler eller en selektiv utlösning av metaller. Detta härrör från surgörning av proverna innan analys med instrumentet. En mera utförlig beskrivning kan hittas i appendix.

Kemiska jämviktsmodeller kan beräkna när utfällning av ferrihydrit sker samt hur metaller kan binda till olika ytor. Några exempelberäkningar är uppförda i appendix. Nedan redovisa andel bly bundet till ferrihydrit (Pb-ferry%) som funktion av pH och i närvaro av en bestämd mängd humus. De exakta kemiska förutsättningarna finns beskriven i appendix.



Figur 2: Modellerat andel bly bundet till humus (Pb-FA%) respektive bundet till ferrihydrit (Pb-Ferry%) som funktion av pH.

Man kan se att bly börja fastnar till ferrihydrit när pH överstiger 4.5 och vid pH 6.5 är runt 50% av Pb bundet till ferrihydrit. Detta innebär att 50% av bly inte skulle passera filtret (Me_{frac} runt 0.5). Denna storleksordning är nära till de observerade värden i naturliga prover vid samma pH.

METODIK FÖR STATISTISK ANALYS

MULTIPEL LINJÄR REGRESSION

De undersökta vattendragen uppvisar en stor variation med avseende på metallkoncentrationerna. Därför valdes det att göra anpassningar till log transformerade värden för nästan alla metaller. Modellerna togs fram genom att först utföra en stegvis multipel regression och därefter använda sig bara av de statistiskt signifikanta variablerna för att ta fram den bästa modellen med hjälp av en statistik mjukvara (JMP). Det finns

olika sätt att hitta den bäst möjliga anpassning, här valdes att använda sig av en matematisk beräkning enligt BIC där programmet letar sig fram till en kombination av variabler med så låg Bayesian information criterion (BIC, Schwarz 1978) som möjligt. Ekvationerna hölls så enkla som möjligt och med så få parametrar som möjligt. För att kunna testa de framtagna ekvationerna delades materialet upp så att ungefär vart femte prov inte kom med under anpassningen (123 av 659). Dessa datapunkter användes sedan för att kunna validera ekvationerna (se nedan).

ANALYS AV PRINCIPALKOMPONENTER

Effekten av markanvändningen på förekomst av metaller i partikulär form utvärderades med hjälp av principalkomponenter. Denna metod tillämpar sig när en större mängd variabler ska användas för att beskriva ett samband utifrån variabler som kan vara beroende av varandra.

RESULTAT

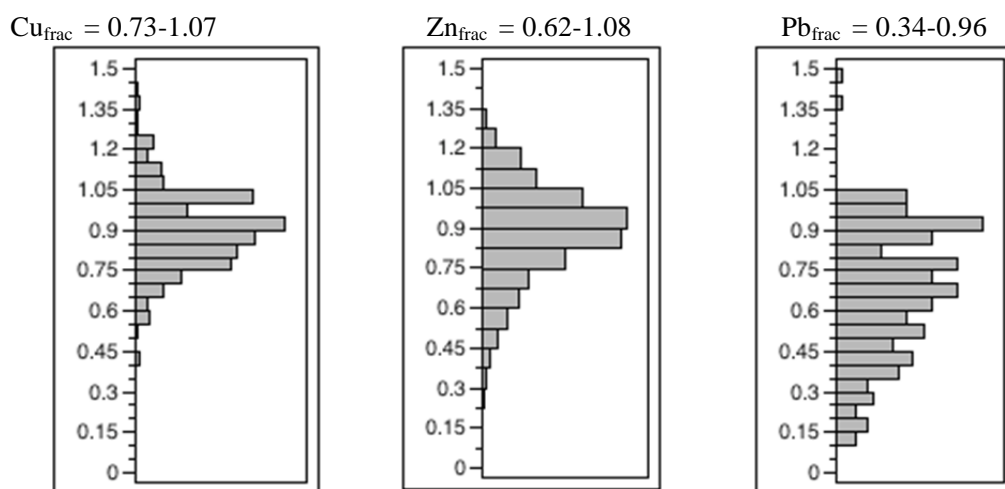
Detta kapitel innehåller en översikt över de rådande vattenkemiska förhållandena i de olika områdena. Fördelningar av Me_{frac} presenteras för alla metaller som ingick i studien (Figur 1-4). Andel metaller i löst form (Me_{frac}) för tungmetallerna stiger från Pb,Co,Cr, V, Zn ($0.2 < Me_{frac} < 1.0$) till Cu, As, Ni, Cd ($0.7 < Me_{frac} < 1$). Både Fe, Al och Mn kan förekommer i partikulär form ($0.2 < Me_{frac} < 1$). Det presenteras områdesspecifika värden (Tabell 1). Sambanden mellan Me_{frac} av Fe och Zn, Pb och V dokumenteras i Figur 6. En utvärdering av totalhalt metaller och metaller i löst form i förhållande till bakgrundsvärden görs för alla områden (Tabell 3). Sedan presenteras effekter av markanvändning i Tabell 4. Den största delen av kapitlet ägnas åt en jämförelse av beräknade och uppmätta metallhalter i löst form. En sammanfattning av de empiriska ekvationer som togs fram presenteras i tabell 5. Sambanden mellan Me_{frac} av olika metaller utvärderas särskilt för bly (Figur 14). Den sista delen ägnas åt en utvärdering av de kemiska modellerna som togs fram för elementen Pb, Al, Mn och Al (Figur 15).

TOTALHALTER I DE OLIKA OMRÅDEN

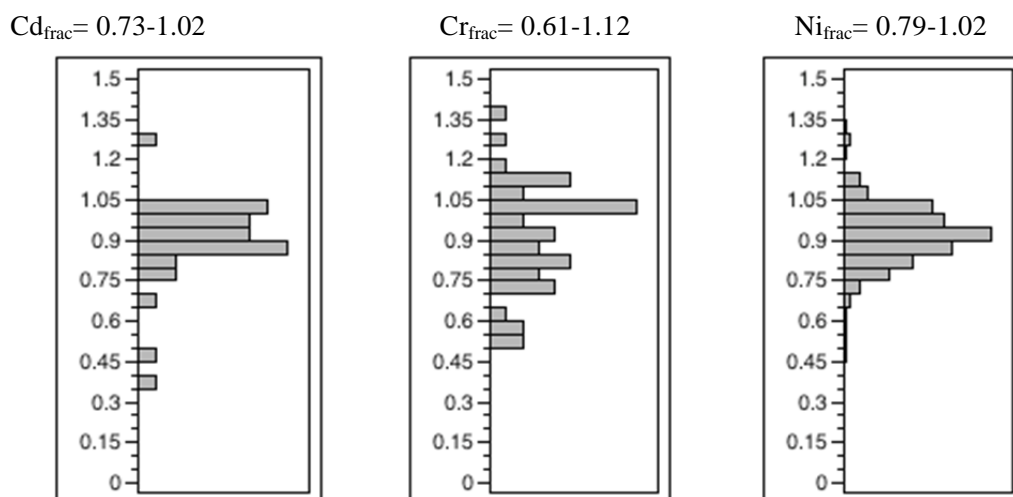
Som nämndes ovan så skiljer sig områdena mycket med avseende på deras metallhalt. Medianhalter är införda i Appendix 2. De starkt antropogent påverkade områdena *Forsån*, *Gruvsjön*, *Herrgårdsdammen* och *Varpan* och en del mindre påverkade områden *Nissan*, *Gävleån*, *Stockholm*, *Alsterälven* och *Emån* står ut med sina högre metallhalter (Cu, Zn, Cd och Pb) och sin högre ledningsförmåga. Mycket lägre halter uppmättes i de större områdena (*Kalixälven*, *Piteåälven*, *Dalälven Älvkarleby*, *V. Dalälven Mockfjärd*, *Långhag*, *Ångermanälven*, *Vindelälven*, *Indalsälven*) samt i mindre opåverkade områden. Höga halter av metallerna Pb, Cd, Co och V mättes även i mindre och skogsdominerade områden så som *Svartberget*, *Ringsmobäcken*, *Lill-Fämtan* och *Lommabäcken*. Detta beror på en kombination av de sura förhållanden som ökar vittringen och därmed den naturliga urlakningen, regionala skillnader i geologin samt en förhöjd urlakning av metaller som har ackumulerats genom atmosfärisk deposition. De överlag lägsta metallhalterna uppmättes i *Laxtjärnsbäcken*. *Holen* urskiljer sig genom sin stora andel åkermark och sin hög turbiditet. De höga Cr och Ni halterna kan vara betingad av att en del lermineraler och eller järnhydroxidpartiklar transporteras i vattnet under högt flöde. *Ostvik* är en provplats som ligger vid kusten nära Skellefteå och som påverkas av saltvattenintrång. De höga halterna av As, Ni, V och Pb kan härröra från geologiska källor i Skellefteåtrakten.

ANDEL METALLER I LÖST FORM

I förra rapporten (Köhler 2010) dokumenterades andel metaller i partikulär form för prover som låg 3 gånger över detektionsgränsen. För en del ämnen är precisionen låg i detta mät område vilket ledde till att värden för Me_{frac} över 1 förekom för många metaller i många prover. För att undvika detta betraktas här bara prover som har uppmätta halter som ligger tio gånger över detektionsgränsen (Appendix 1). Denna procedur utesluta runt 50% av alla mätvärden förutom för Cd och Cr där 90% av alla värden. Fördelningar av andel metall i löst form för alla värden som ligger 10 gånger över detektionsgränsen samt spridningen för lägsta 10% och högsta 90% är uppförda nedan:

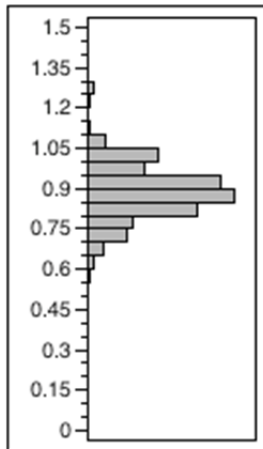


Figur 3: Fördelningar av Me_{frac} .

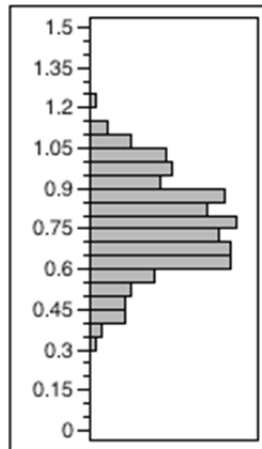


Figur 4: Fördelningar av Me_{frac} .

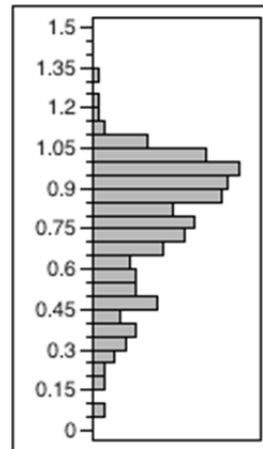
As_{frac} = 0.75-1.00



V_{frac} = 0.55-1.00

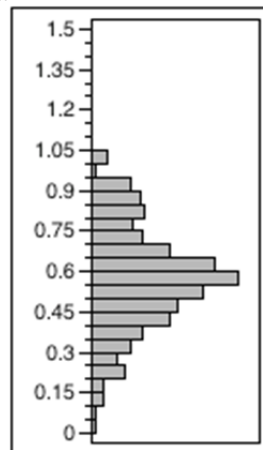


Co_{frac} = 0.39-1.02

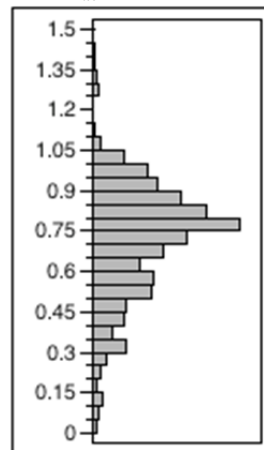


Figur 5: Fördelningar av Me_{frac}.

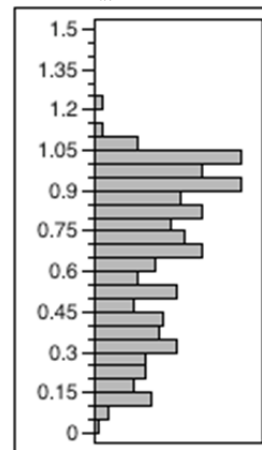
Fe_{frac} = 0.31-0.85



Al_{frac} = 0.40-0.95



Mn_{frac} = 0.24-1.00



Figur 6: Fördelningar av M_{frac}.

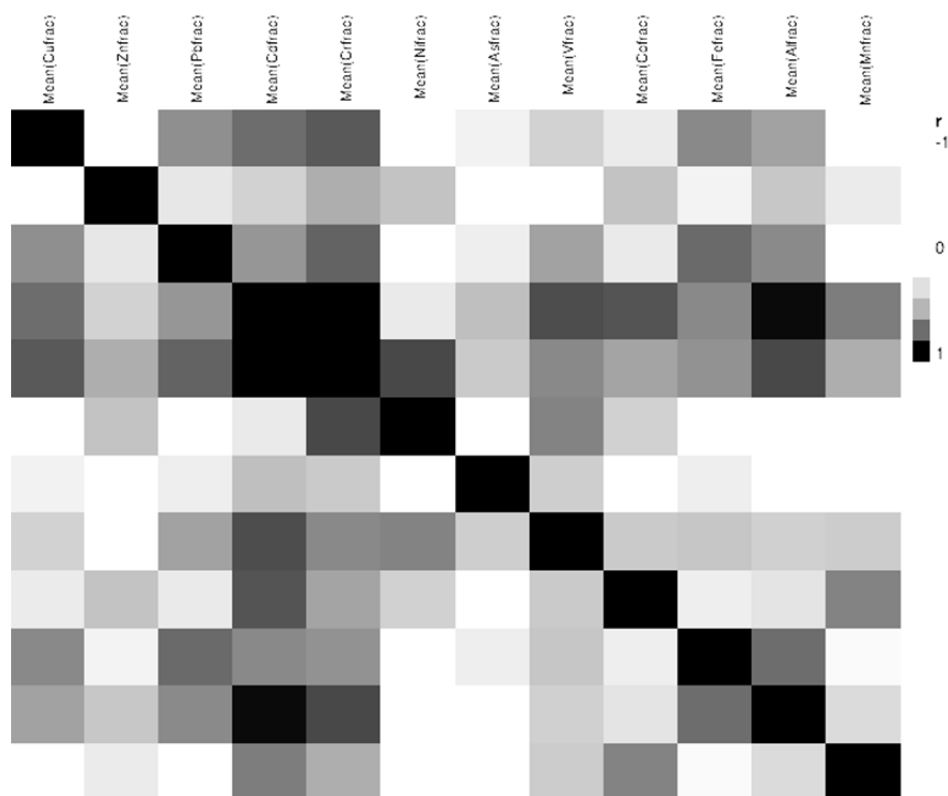
Andel metaller i löst form (Me_{frac}) utvärderades för de olika områdena. Ur denna analys framgår att vissa områden har systematiskt lägre värden för Me_{frac}.

Tabell 1: Översikt av medianvärden för Me_{frac} för alla undersökta metaller för de prover som ligger tio gånger över detektionsgränsen. De grå markerade områdena är sådana som är starkt antropogent påverkade. En liknande tabell med värden tre gånger över detektionsgränsen är införd i Appendix 1).

	Cu_{frac}	Zn_{frac}	Pb_{frac}	Cd_{frac}	Cr_{frac}	Ni_{frac}	As_{frac}	V_{frac}	Co_{frac}
Gruvsjön	0.78	0.95	0.17	0.97					
Klarälven E.	0.73	0.94	1.00						0.47
Alsterälven A.	0.97	0.82	0.49			0.94	0.93	0.60	0.68
Botorpström B.	0.92					0.92	0.93	0.78	0.70
Dalälven Ä.	0.90	0.83						1.08	0.73
Emån E.	0.89	0.73	0.63	0.85		0.91	0.89	0.72	0.53
Forsån	0.75	0.90	0.23	0.77	0.83	0.84	0.88	0.57	
Gavleån G.	0.88	0.80	0.43		0.82	0.88	0.87	0.68	0.74
Herrgårdsdammen	0.74	1.06	0.31	0.95		1.13	0.83		0.73
Holen	0.80	0.77	0.44		0.72	0.88	0.86	0.61	0.54
Indalsälven B.	0.90	0.80							
Kalix älv K.	0.83					0.93			0.83
Kringlan	0.91	0.83	0.69			0.87	1.11	0.78	0.61
Kukkasjärvi	0.97	0.90	0.78		1.11	0.96	0.86	0.74	0.80
Lyckebyån L.	0.97	0.88	0.70		1.03	0.92	0.91	0.82	0.64
Långhag	0.89	0.62							
Nissan H.	0.87	0.78	0.49		0.85	0.90	0.88	0.60	0.40
Ostvik	0.84	0.86	0.50	0.88	0.93	0.86	0.75	0.60	0.50
Pite älv B.	0.83	1.02	0.68			1.07			1.00
Rickleån Utl	1.00	1.00				0.93	0.88		0.69
Stockholm,jvb	0.85	0.60	0.21			0.93	0.90	0.79	0.72
Svartberget	0.98	0.98	0.88		1.01	0.94	0.91	0.86	0.94
V.Dalälven M.	0.88	0.84				0.91		0.75	0.48
Varpan, utl.	0.81	0.87							
Vindelälven M.	0.98	0.89					0.86		
Ångermanälven S.	0.98	0.49				0.88	1.89		1.97
Ringsmobäcken	1.01	0.96	0.93		1.00	0.96	0.93	0.94	0.96
Lommabäcken N.	1.14	0.99	0.94	1.26	1.07	0.95	0.94	0.97	0.98
Laxtjärnsbäcken	0.77					0.76			
Lill-Fämtan	1.00	0.97	0.87					0.89	0.96
Pipbäcken N.	0.96	0.93	0.64	1.00		0.87	0.85	0.58	0.95

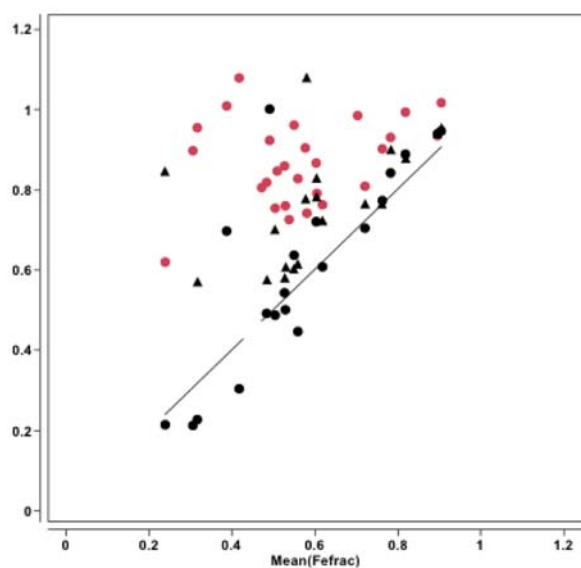
De röd markerade värdena anses vara artefakt från analysen.

Det finns en viss samvariation i förekomst av andel metaller löst form. Detta redogörs i form av en färgkodad karta som redogör för korrelationerna (R^2) mellan medianvärden av Me_{frac} i de olika områdena.



Figur 7: Matrix över samvariation av medelhalterna av Me_{frac} för värden 10 gånger över detektionsgränsen mellan metallerna. Metallerna är ordnade från vänster till höger (Cu, Zn, Pb, Cd, Ni, As, V, Co, Fe, Al och Mn).

Tydliga samband (R^2 över 0.7) finns det för metall paren Cu/Pb (0.73) Cu/Cd (0.80), Cu/Fe (0.78), Pb/Cd (0.71), Pb/Cr (0.81), Pb/Fe (0.81), Pb/Al (0.74), Cd/Cr (0.98), Cr/Ni (0.86), Cd/V (0.75), Cd/Al (0.95), Ni/V (0.87), As/V (0.74), Al/Fe (0.82) V/Fe (0.73) och Al/Cr (0.72). En del av dessa samband plottades för de metaller där de mest fullständiga data föreligger för att redogöra för de rådande sambanden. Det framstår tydligt hur Pb och V samvarierar med Fe medan Zn inte har samma mönster.



Figur 8: Pb_{frac} (svarta cirklar), V_{frac} (svarta trianglar) och Zn_{frac} (röda cirklar) som funktion av Fe_{frac} . Jämför även med modelleringsresultat från figur 2.

De uppmätta värdena för Fe_{frac} , Mn_{frac} och Al_{frac} kan användas för att skatta deras bidrag till den observerade variationen av andelen metaller i löst form (Me_{frac}) för ämnena Pb, Co, V och Cr som alla har en betydande andel i partikulär form. I denna analys användes även följande variabler: pH, konduktivitet, absorbans (abs420) och turbiditet. Alla dessa var signifikanta för minst en av metallerna (se nedan).

Tabell 2: Förklaringsgrad av totala variationen (Total R²), samt delvariationen för variablerna (Fe_{frac} , Al_{frac} , Mn_{frac} , pH, abs420_F, konduktivitet och turbiditet för modeller som skatter Me_{part} .

	Total R ²	Fe_{frac}	Al_{frac}	Mn_{frac}	pH	Abs420	kond	turb
Pb	0.58	0.42	0.09	0	0.04	0.03	0	0
Co	0.53	0.05	0	0.32	0.12	0.04	0	0
V	0.50	0.12	0.13	0	0	0	0	0.25
Cr	0.44	0.07	0.21	0	0	0	0.16	0

Mellan 44 och 58 % av den observerade variationen i Me_{part} -kunde förklaras. Den största andelen av variationen förklaras av Fe_{frac} (0.42 för Pb), Mn_{frac} (0.32 för Co) och Al_{frac} (0.21 för Cr).

SKILLNADER VID JÄMFÖRELSE MOT BAKGRUNDSHALTER

En jämförelse gjordes av om användandet av totalhalter av metaller och filtrerade halter skulle leda till olika bedömningar av områdena. I detta syfte markerades alla områden där metallhalterna översteg ett godtyckligt valt referensvärde (Appendix Tabell 8) när man använde sig av antingen värden av filtrerad halt eller totalhalt metaller. Som referensvärde valdes en halt som överstiger 10 gånger jämförvärdet för större områden (Naturvårdsverket 2008).

Tabell 3: De gråmarkerade områden är sådana som är starkt antropogent påverkade.

	Cu_{frac}	Zn_{frac}	Cd_{frac}	Pb_{frac}	Cr_{frac}	Ni_{frac}	Co_{frac}	As_{frac}	V_{frac}
Gruvsjön	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Klarälven E.	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Alsterälven A.	0	0	0	0	0	0	0	0	1
Botorpström B.	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Dalälven Ä.	0	0	0	1	0	0	0	0	0
Emån E.	0	0	0	1	0	0	0	0	1
Forsån	0	0	0	1	0	0	0	0	1
Gavleån G.	0	0	1	0	0	0	0	0	1
Herrgårdsdammen	0	0	0	0	0	0	1	1	0
Holen	0	1	1	0	1	0	1	0	0
Indalsälven B.	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Kalix älv K.	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Kringlan	0	0	0	1	0	0	0	0	0
Kukkasjärvi	0	0	0	1	0	0	0	0	0
Lyckebyån L.	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Långhag	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Nissan H.	0	0	1	0	0	0	1	0	1

Ostvik	0	0	0	0	0	1	0	0	1
Pite älv B.	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Rickleån Utl	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Stockholm,jvb	0	0	0	1	0	1	0	0	1
Svartberget	0	0	0	0	0	0	0	0	0
V.Dalälven M.	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Varpan, utl.	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Vindelälven M.	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Ångermanälven S.	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Ringsmobäcken	0	0	1	0	0	0	0	0	0
Lommabäcken N.	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Laxtjärnsbäcken	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Lill-Fämtan	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Pipbäcken N.	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Summa	0	1	4	6	1	2	3	1	7

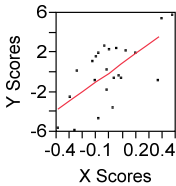
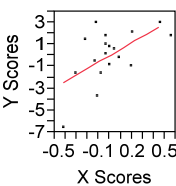
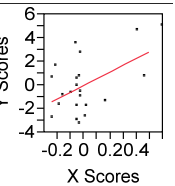
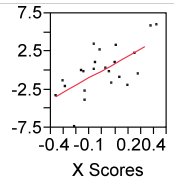
De fet markerade områdena är sådana där totalhalten metall ligger över det angivna referensvärdet i Tabell 8 (Appendix 2) medan de filtrerade halterna ligger under. Värdet med noll betecknar situationer där antingen båda värden ligger under eller över referensvärdet. Av 61 mätvärden som ligger över referensvärdet för totalhalter så ligger bara 36 över värdet när man betrakta filtrerade prover. Bedömningen av utfallet skiljer sig i 40% av tillfällena.

För vissa metaller som inte förekommer i stor utsträckning i partikulär form så som Cd och Cu finns inga skillnader alls. Detta gäller dock ej alla metaller (t.e. så avvikande Ni).

EFFEKT AV MARKANVÄNDNING

För de områden från vilka det fanns tio eller fler prover undersöktes hur markanvändningen påverkar andelen metaller i partikulär form. I detta syfte utfördes PLS analyser med ett antal variabler som är införda i tabellen nedan. De tre områdena med kända punktkällor uteslöts i denna analys. För att öka antalet stationer med uppmätta värden så används alla punkter som hade metallhalter som låg tre gånger över detektionsgränsen. Istället för runt 50% kommer då 75% av alla värden med i analysen.

Tabell 4: Områden med fler än 10 provtillfällen baserad på värden tre gånger över detektionsgränsen och utan de påverkade områdena Gruvsjön, Herrgårdsdammen och Forsån. Första raden anger metaller som undersöktes och procent av variationen som förklarades utifrån de angivna variablerna. Graferna jämför uppmätta med modellerade värden för de fyra utvalda ämnena. Diagrammerna visar hur lite variation som kan förklaras.

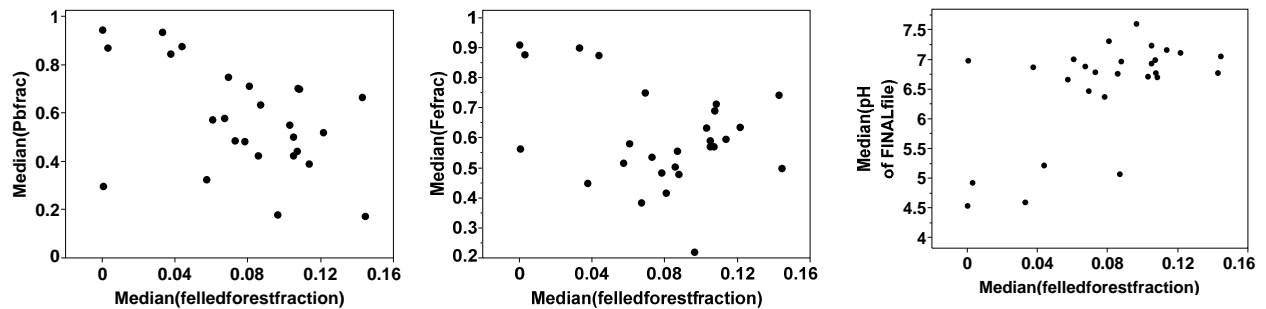
				
	Zn (43%)	Pb (27%)	Co (27%)	Fe (43%)
sjö [%]	1.3 (-)	1.1	1.0	1.5 (-)
yta [km ²]	1.5 (-)	1.3	0.9	1.65 (-)
Q _{corr} [m ³ /s]	1.3	1.8 (+)	0.8	1.2
ålder [år]	1.2	1.0	1.4 (+)	1.3
höjd [m]	1.1	0.2	1.3	1.3
V _{bjork} [m ³ /ha]	1.0	0.5	1.3	0.8
V _{bok} [m ³ /ha]	0.2	0.1	0.3	0.1
V _{cont} [m ³ /ha]	1.1	2.1 (+)	0.3	0.7
V _{ek} [m ³ /ha]	0.3	0.5	0.4	0.1
V _{gran} [m ³ /ha]	0.3	0.3	0.3	0.4
V _{ovr} [m ³ /ha]	0.5	1.2	0.6	0.2
V _{tall} [m ³ /ha]	1.3	0.0	1.4 (+)	1.3
V _{tot} [m ³ /ha]	0.8	0.3	0.8	0.9
skog_frac	1.6 (+)	0.8	1.5 (+)	1.6 (+)
skog_frac*	1.5 (+)	1.2	1.7 (+)	1.7 (+)
hygge_frac	0.9	1.6 (-)	1.7 (-)	0.8
öppen vatten_frac	1.0	0.6	0.5	0.9
myrmark_frac	0.4	1.2	0.3	0.1
myrmark_frac ^{&}	0.3	1.4	0.2	0.3
åkermark_frac	1.0	1.8 (-)	0.6	0.7

sjö% = andel sjö från SMHIs sjöregister, yta = avrinningsområdets yta, Q_{corr} = korrigerat modellerat medelavrinning från S-HYPE, höjd = medelhöjd av träden, V = Volym trädslag, frac = andel av marktäcke, * = skog som inte växer på myrmark, & = myrmark utan skogstäcke. Förutom variablerna "sjö%", "yta" och "Q_{corr}" kommer all data från CORINNE marktäckedata.

Analysen visar två huvudresultat. Modeller för Me_{frac} som bara innehåller markanvändning är mycket sämre än de empiriska modeller där kemiska parametrar ingår. Faktorer som leder till en ökad andel

metall i partikulär form hänger ihop med vattnets uppehållstid där stora områden och sjöar leder till låga värden för Me_{frac} (yta, sjö%, Q_{corr}). Andel skog och volym skog, även vissa trädslag, däremot ökar andel metaller i löst form. Områden med kalhygge och åkermark har större andel metaller i partikulär form. Detta kan kopplas till förekomst av partiklar som tillförs via yt erosion.

För bly undersöktes det vidare om det kan finnas direkta samband mellan en ökande andel kalhygge (tillgänglig via CORINNE data) och en sjunkande andel partikulärt bly och järn i löst form (Me_{frac} sjunkande). Eftersom även pH ökar med andelen kalhygge går det inte att fastställa om denna effekt uppstår av en slump. För att kunna bedöma detta skulle man även behöva inkludera ett antal olika områden där pH är konstant med varierande andel kalhygge.



Figur 9: Pb_{frac} , Fe_{frac} och pH som funktion av andel kalhygge ("felledforestfraction").

EMPIRISKA MODELLER

För metallerna Co, Ni, Zn, Cu, Cd, As, V, Cr, Pb och Al, Fe togs det fram linjära funktioner som möjliggör att beräkna mängd metal i löst form utifrån uppmätta totalhalter och tillgängliga vattenkemiska data. Här redovisas data för Co och Pb, övriga data finns i appendix 5.

RESULTAT FÖR ALLA METALLER

Ekvationerna för beräkning av koncentrationerna av metallhalter i det filtrerade provet ($Me_{\text{löst}}$) redovisas nedan tillsammans med det uppskattade medelfelet (rmse) och R^2 (betecknad som Q^2 eftersom data det inte användes för anpassningen) för valideringsdata. Ekvationerna är alla av följande typ:

$$Me_{\text{löst}} (\text{"enhet"}) = \text{Exp} (a + b * \text{VAR1} (\text{"enhet"}) + \dots + c * \ln(Me \text{"enhet"}))$$

Me_{frac} skattas därefter som:

$$Me_{\text{frac}} = Me_{\text{löst}} / Me_{\text{total}} \quad \text{Formel 1}$$

Tabell 5: Ekvationer som kan användas för att skatta andel metaller (PAR) som är löst (Me_l) i ug/l utifrån andra kemiska parametrar

PAR	Ekvation	rmse [ppb]	Q^2
Fe löst	$\text{Exp} (0.631 + 1.03 * \ln(\text{Fe } \mu\text{g/l}) - 0.220 * \text{pH})$	226	0.83
Al löst	$155 + 0.84 * (\text{Al } \mu\text{g/l}) - 23.2 * \text{pH} - 279 * \text{SO}_4 \text{ mekv/l}$	54 ^{&3}	0.81
Pb löst	$\text{Exp} (0.736 - 0.319 * \text{pH} + 0.702 * \ln(\text{Pb } \mu\text{g/l}) + 1.39 * \text{abs_F_420/5})$	0.21 ^{&2}	0.69
Cu löst	$\text{Exp} (-0.132 + 0.907 * \ln(\text{Cu } \mu\text{g/l}))$	0.46	0.95
Co löst	$\text{Exp} (1.32 + 0.64 * \ln(\text{Co } \mu\text{g/l}) - 0.489 * \text{pH} + 1.18 * \text{abs_F_420/5} + 0.0557 * \text{Kond ms/m25})$	0.11 ^{&4}	0.72
Ni löst	$\text{Exp} (-0.052 + 1.03 * \ln(\text{Ni } \mu\text{g/l}) - 0.0301 * \text{Turb.FNU})$	0.18 ^{&5}	0.94
As löst	$-0.00483 + 0.824 * \text{As } \mu\text{g/l} + 0.0940 * \text{abs_F_420/5}$	0.087	0.93
Cd löst	$\text{Exp} (-0.0360 - 0.199 * \text{pH} + 0.234 * \text{SO}_4 \text{ mekv/l} + 0.746 * \ln(\text{Cd } \mu\text{g/l}))$	0.02 ^{&6}	0.98
Zn löst	$\text{Exp} (0.665 + 1.02 * \ln(\text{Zn } \mu\text{g/l}) - 0.146 * \text{pH})$	14 ^{&1}	0.98
Cr löst	$\text{Exp} (-0.356 + 0.919 * \ln(\text{Cr } \mu\text{g/l}) - 0.0581 * \text{Turb.FNU} + 0.727 * \text{abs_F_420/5})$	0.08 ^{&7}	0.81
V löst	$\text{Exp} (-0.162 - 0.112 * \text{pH} + 0.825 * \text{abs_F_420/5} + 0.0419 * \text{Kond ms/m25} - 0.0555 * \text{Turb.FNU} + 0.784 * \ln(\text{Cr } \mu\text{g/l}))$	0.12 ^{&7}	0.76

^{&1} om man bortser från värden över 100ppb sjunker rmse till 1.5 ppb och Q^2 blir 0.98.

^{&2} använder man en model från sub-datasetet Dalarna sjunker rmse till 0.18 ppb och Q^2 blir 0.78.

^{&3} använder man en model från sub-datasetet Dalarna sjunker rmse till 39 ppb och Q^2 blir 0.89.

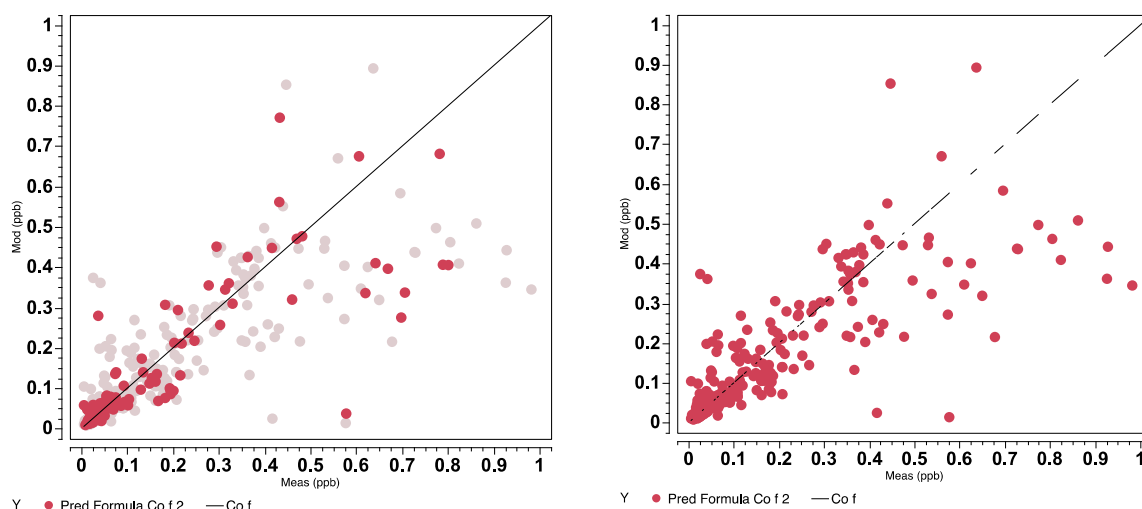
^{&4} använder man en model från sub-datasetet Dalarna sjunker rmse till 0.09 ppb och Q^2 blir 0.86 (en datapunkt som avvek från båda modeller uteslutas).

^{&5} använder man en model från sub-datasetet Dalarna stiger rmse till 0.18 ppb och Q^2 blir 0.94.

^{&6} använder man en model från sub-datasetet Dalarna stiger rmse till 0.08 och Q^2 blir 0.70 (en datapunkter över 1 ppb uteslöts)

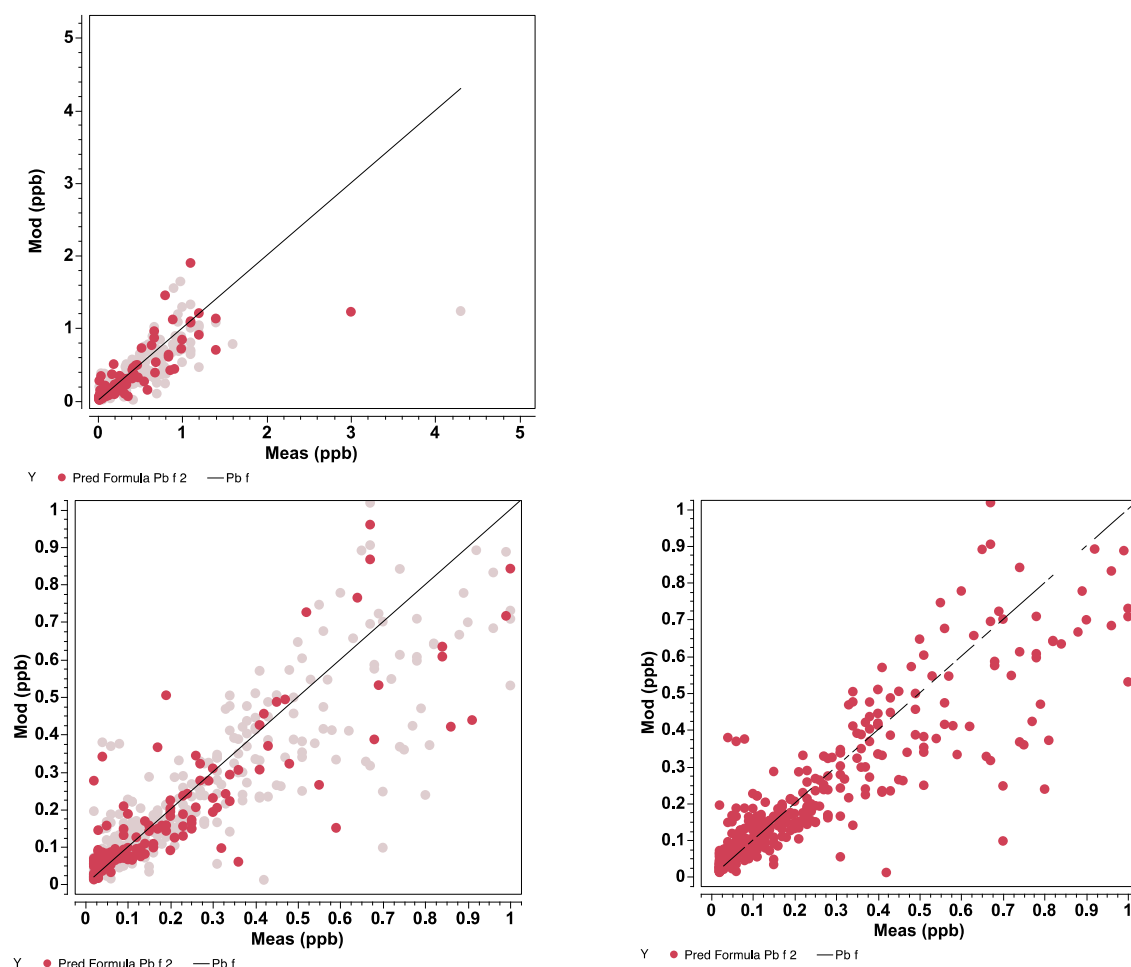
^{&7} En datapunkt uteslöts i denna analys.

MODELLRESULTAT FÖR FILTRERBART KOBOLT (Co)



Figur 10 Jämförelse mellan uppmätt halt lösta metaller och beräknad halt lösta metaller för valideringsdatasetet (till vänster) och kalibreringsdatasetet för Co.

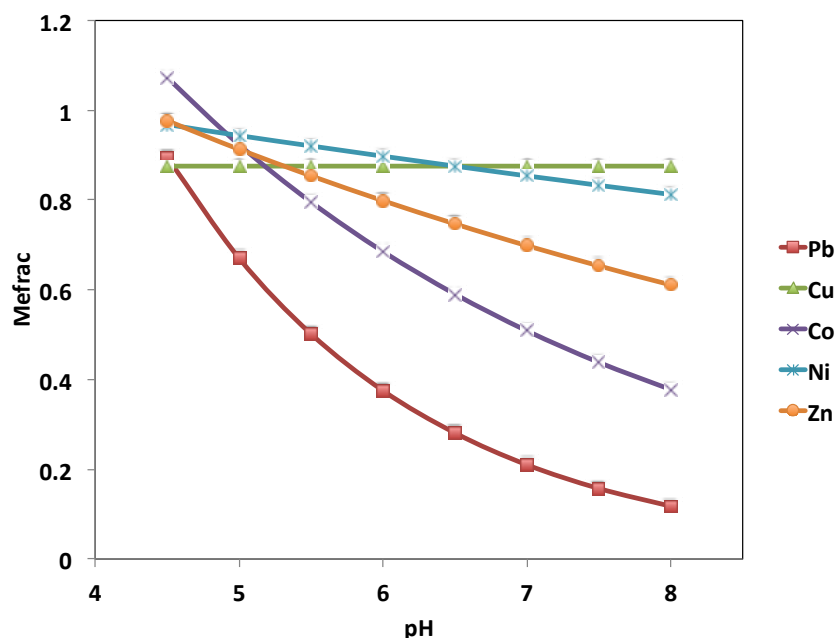
MODELLRESULTAT FÖR FILTRERBART BLY (Pb)



Figur 11: Jämförelse mellan uppmätt halt lösta metaller och beräknad halt lösta metaller för valideringsdatasetet

(till vänster) och kalibreringsdatasetet för Pb för två olika skalor.

För fem metaller kan modeller skapas som bara beror av pH och totalhalt metall av respektive metall. Dessa modeller har lite sämre prediktionsförmåga men kan hjälpa att snabbt skatta andel metall i partikulär form. Modellen för koppar är oberoende av pH och har därför en rak linje.



Figur 12: Beräkning av Me_{frac} för metallerna Pb, Cu, Co, Ni och Zn som funktion av pH.

Tabell 6: Ekvationer som beskriver de förenklade modeller och som kan användas för att skatta andel metaller som är löst (Me_f) i $\mu\text{g/l}$.

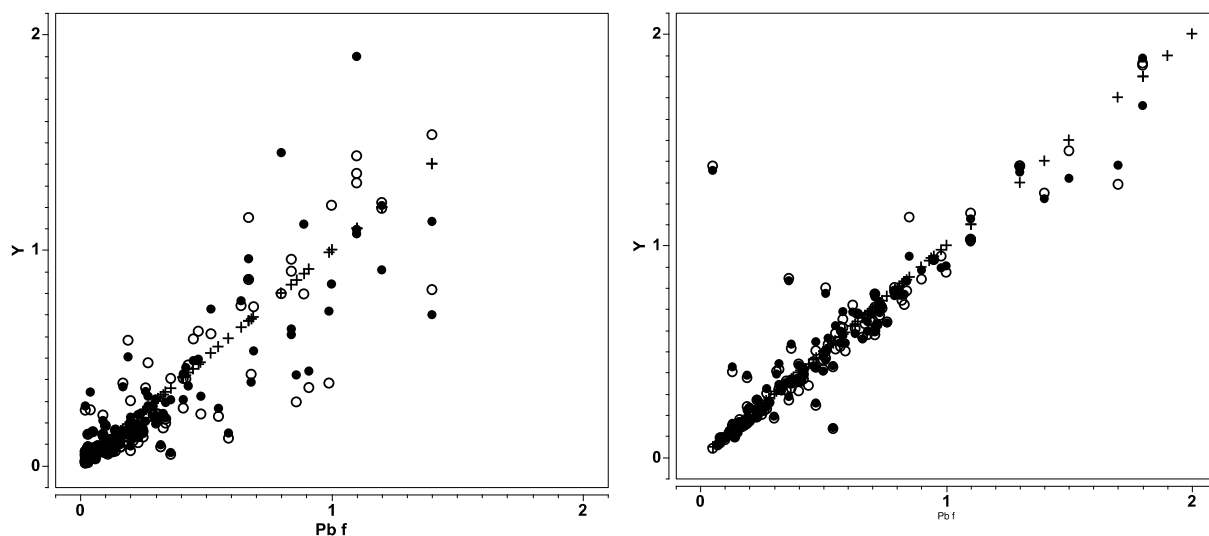
Pb_f	$\text{Exp}(2.50 - 0.548 \cdot \text{pH} + 0.757 \cdot \text{Ln}(Pb \text{ } \mu\text{g/l}))$
Cu_f	$\text{Exp}(-0.133 + 0.918 \cdot \text{Ln}(Cu \text{ } \mu\text{g/l}))$
Co_f	$\text{Exp}(1.41 + 0.991 \cdot \text{Ln}(Co \text{ } \mu\text{g/l}) - 0.298 \cdot \text{pH})$
Ni_f	$\text{Exp}(0.192 + 1.01 \cdot \text{Ln}(Ni \text{ } \mu\text{g/l}) - 0.0500 \cdot \text{pH})$
Zn_f	$\text{Exp}(0.579 + 1.05 \cdot \text{Ln}(Zn \text{ } \mu\text{g/l}) - 0.134 \cdot \text{pH})$

Metallerna Pb, Co och Zn påverkas mest av pH. Vid pH-värden över 7 så kan 80% av Pb, 50% av Co och 30% av Zn föreligga i partikulär form.

Jämförelser mellan predikterade värden för filtrerade halter av metaller i sjöar och uppmätta halter visa inga systematiska avvikelser.

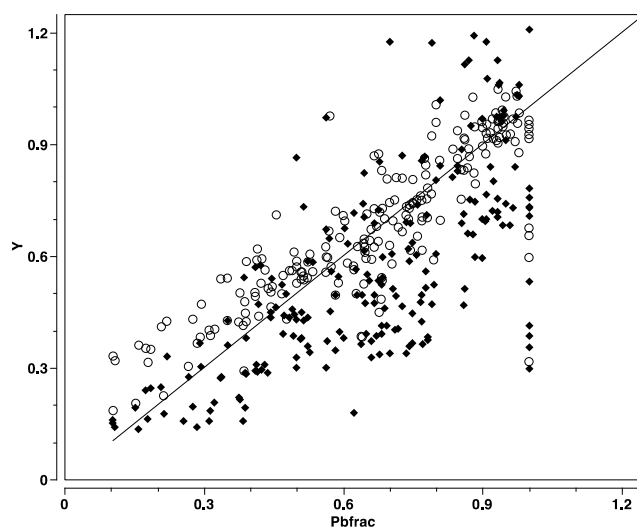
I en annan studie så bestämdes ekvationer för beräkning av andel filtrerade metaller i Dalälvens avrinningsområde (Ejhed et al. 2012). För bly och nickel togs det fram enklare ekvationer där bara

pH och totalhalten metall ingick. Nedanför jämförs bägge ekvationer för metallerna Pb och Ni för valideringsdataset.



Figur 13: Jämförelse mellan uppmätt halt lösta metaller och beräknad halt lösta metaller för Pb (till vänster) och för Ni (till höger) där bara pH och Me ingår enligt Tabell 6 (●) eller enligt ekvationerna i Error! Reference source not found. (○). De enklare modellerna har en sämre precision särskilt för Pb.

Eftersom bly förekommer i större utsträckning i partikulär form och är ett av de mest toxiska ämnen jämfördes den bästa framtagna modellen ur **Error! Reference source not found.** med en prediktion där man använder sig av Fe_{frac} , alltså andelen järn som passera ett 0,45 μm filter delad med totalhalten, som indata. Denna procedur testas om tillgången till data för andel Fe som passerar ett 0,45 μm filter skulle förbättra prediktionen av Pb_{frac} . Bestämningen av Fe_{frac} är enklare och billigare än bestämningen av Pb_{frac} . Även om den senare modellen överskatta Pb_{frac} för de riktiga låga värden (< 0.4) så finner man en mycket bättre överensstämmelse och prediktionsförmåga när Pb_{frac} överstiger 0.4. Tre provpunkter avviker rejält från de predikterade värdena. Detta undersöktes dock ej vidare.

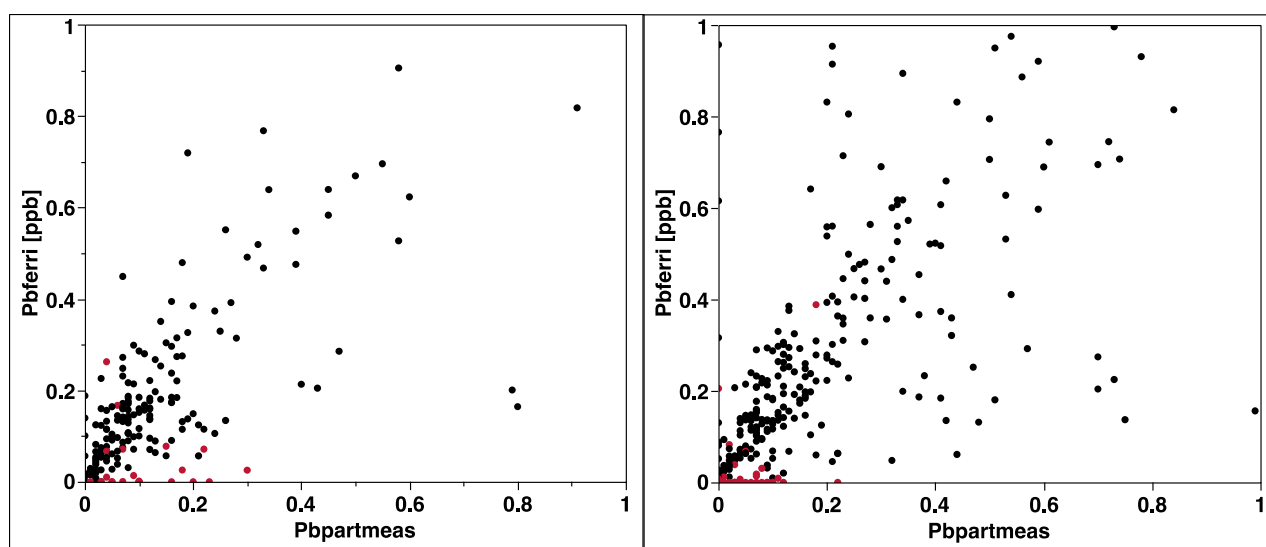


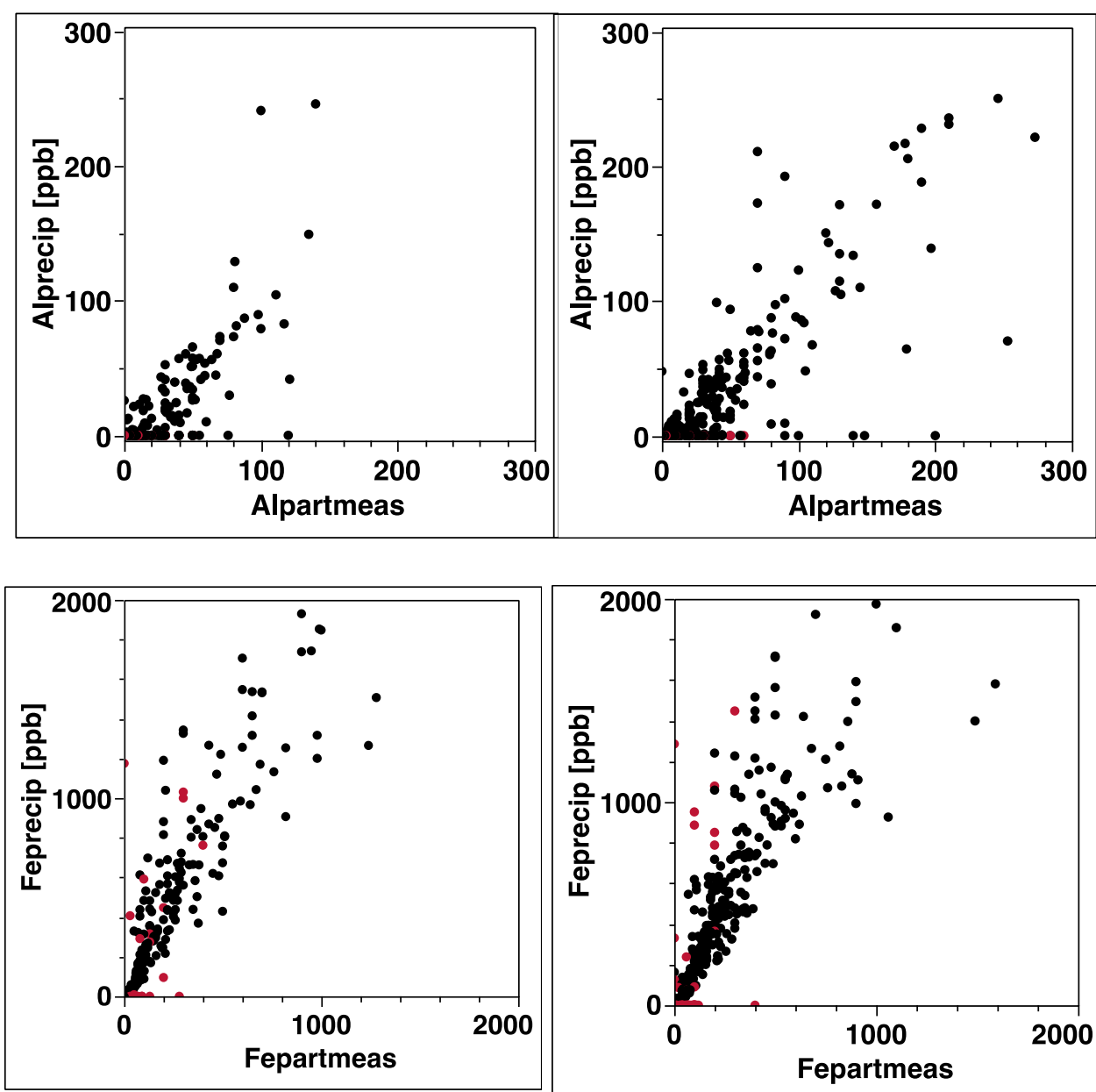
Figur 14: Jämförelse mellan uppmätt Me_{frac} modellerat Me_{frac} för Pb. Modell 1 enligt Tabell 5 (◆) eller via sambandet mellan Pb_{frac} och Fe_{frac} (○) enligt $Pb_{frac} = 0.242 - 0.0330pH + 0.952*Fe_{frac}$.

KEMISKA MODELLER (PB, FE OCH AL)

För ämnena järn, bly och aluminium genomfördes även beräkningar med ett kemiskt jämviktsprogram enligt Sjöstedt et al. (2011). Modellen består av en serie ekvationer som beskriver den kända rådande kemiska jämvikten mellan olika ämnen så som baskatjoner, kolsyrasystemet, aluminium, järn, sulfat, fluorid och organiskt material vid en bestämd temperatur. Utifrån de nödvändiga indata (Me_{tot} , TOC, baskemi, Temp, kolsyratryck) beräkna modellen koncentrationerna av lösta metallkomplex, lösta hydroxidkomplex och lösta komplex av metaller med organiskt material. Modellen tillåter att två fasta faser ($Fe(OH)_3$ och $Al(OH)_3$) bildas om rådande jämvikten leder till att löslighetsprodukten överskrids. I nästa steg beräkna modellen hur mycket av metallerna kan vara bundna till partiklar som har bildats och fördela om metallerna (i detta fall Pb och som bara binds till $Fe(OH)_3$). De beräknade mängden utfällt $Fe(OH)_3$ och $Al(OH)_3$ (som gibbsit) är en rimlig skattning av partikulärt Fe och partikulärt Al samt att partikulärt Pb kan jämföras med den koncentration som beräknades vara bundet till utfällt $Fe(OH)_3$.

Både i sjöar och vattendrag överskattas mängd järnpartiklar ($Fe(OH)_3$) medan ingen systematisk avvikelse uppträder för beräknade halter av aluminiumhydroxidpartiklar ($Al(OH)_3$). Detta betyder att Fe_{frac} inte kan skattas med tillfredställande noggrannhet. Beräknad mängd partiklar för ämnet Pb sprider i båda dataseten. För att kunna få en bättre prediktion av Pb bundet till partiklar krävs det därför tillgång till Fe_{frac} (jämför Figur 14) som måste bestämmas analytiskt för varje prov. Den systematiska avvikelsen mellan beräknad mängd järn i partikulär form och den modellerade mängden beror på att en del järnkolloider är så små att de passera ett $0,45\ \mu m$ filter (jämför titelbilden). Metaller som är bunden till dessa partiklar föreligger kemiskt sett inte i fri form och är således inte lika toxiska som de jonerna som föreligger bara bundna till lösta oorganiska ämnen så som sulfat eller karbonat.





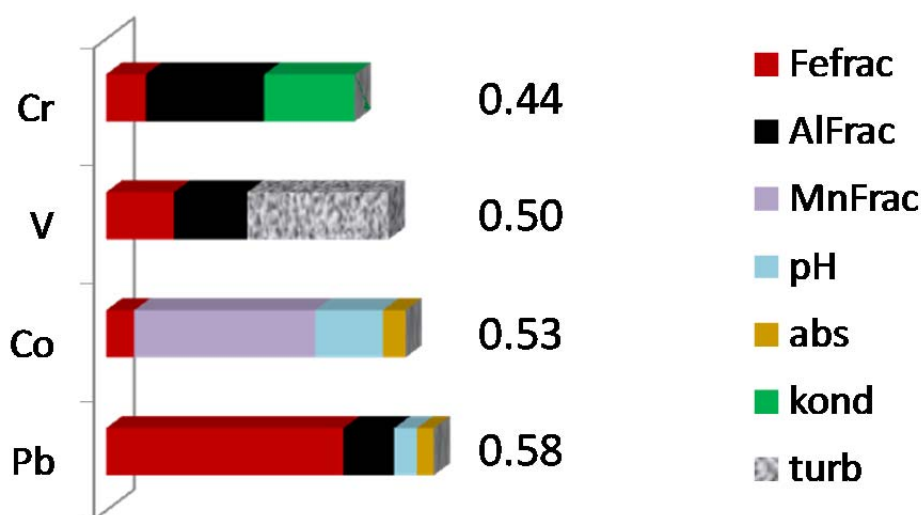
Figur 15: Jämförelse mellan beräknad bly bundet till ferrihydrit och uppmätt halt Pb i partikulär form, mellan beräknad halt utfällt ferrihydrit och uppmätt halt Fe i partikulär form, beräknad halt utfällt som gibbsit ($\text{Al}(\text{OH})_3$) och uppmätt halt Al i partikulär form för sjöar (till vänster) och vattendrag (till höger).

DISKUSSION OCH SLUTSATSER

De undersökta områdena har stor spridning med avseende på totalhalter metaller, andel metaller i partikulär form och halter metaller som passerar ett 0,45 µm filter och som därför anses vara lösta. Andel metaller i partikulär form verkar styras främst av kemiska parametrar och bara till en låg del av markanvändning. Stora systematiska skillnader uppträder mellan olika områden (Tabell 10). Betydelsen av metaller i partikulär form, beräknad via medianvärden för alla 31 områden, sjunker i följande ordning Pb > Co > V > Cr > Zn, > Cd, As > Cu, Ni. För Pb kan så många som 25 % av områdena ha medianvärden för Pb_{frac} under 0.4. För Co och V är detta värde 0.5 medan alla andra ligger över 0.7 även om man beaktar de 25 % lägsta.

För ämnena Cr, Zn, Cd, As, Cu och Ni är skillnader mellan totalhalt och löst halt metaller mindre än en faktor 1,5 även om man betraktar de 25 % lägsta värdena. För bly ligger de 25 % lägsta värden av Me_{löst} mer än 2,5 gånger under Me_{total}. För bedömningen av toxiska halter Pb utifrån uppmätta totalhalter Pb finns således en felmarginal av upp till 2,5. Det finns stora skillnader hur metaller förekommer i vattnet.

Medan metallerna Cu, As, Ni, Cd oftast förekommer i den så kallade lösta fasen (Me_{löst}) kan Pb, V, Cr, Co och Zn bindas till partiklar som fastnar i ett 0,45 µm filter. Andelen partikulära metaller ökar med stigande pH, totalhalt av metaller, turbiditet, andel partikulärt Fe, Mn och Al och Mn och ledningsförmågan medan den sjunker med lägre pH och höga värden för både abs_{420_F} och TOC.



Figur 15: Andel av variationen av Me_{frac} för ämnena Pb, Co, V, och Cr som förklaras av olika variabler. Data från Tabell 2.

De framtagna modellerna kan utifrån uppmätta kemiska parametrar av samma vattenprov beskriva förekomst av andel metaller i partikulär form. Me_{löst} styrs främst av totalhalt av metallen (mellan 62 till 95 %) och sedan av pH (mellan 1 till 16 %), absorbans (mellan 2-

4%), konduktivitet (under 1%) och turbiditet (under 3%). Modellerna för Melöst är bättre för de metaller som förekommer i större utsträckning i löst form (t.ex. Cu och As) och sämre för de som har högre andel metaller i partikulär form (t.ex. Pb, Co)

Det framstår som att avvikelser mellan beräknade och uppmätta halter skiljer sig mera i påverkade områden jämfört med områden som är opåverkade eller bara påverkade av diffusa källor. Detta gäller för både de framtagna empiriska sambanden och de beräkningar som gjordes med hjälp av kemiska

jämviktsmodeller. Orsaken till avvikelse kan vara de olika kemiska processerna i de påverkade vattnen jämfört med de opåverkade områdena. De påverkade vattnen i denna studie härrör från gruvdrift och kan därför klassas som processvatten. Vatten från dessa områden har olika omsättningstid, rinner genom retentionsbassänger där det förekommer en del kemiska processer, så som utfällningar eller oxidation, de behandlas oftast med kalk och är förmodligen i kontakt med syntetiska mineraler som inte förekommer under naturliga förhållanden. I de opåverkade områdena däremot är de kemiska förhållanden mera stabila, vattnets sammansättning styrs av samma naturliga processer i marken och utströmningsområdena. Dessa naturliga förhållanden leder till karakteristiska värden för pH, ledningsförmåga och humushalt som alla styr andel metaller i partikulär form. Lägre pH och högre halt humus lakar ut mera metaller från marken. En del av dessa är naturliga och härrör från vittring, en del har transporterats genom mårskiktet där de ha deponerats genom antropogent förorsakat atmosfäriskt nedfall.

Metaller transporteras i olika former i vattnet (jämför appendix 3). Beräkningar av förekomstformer i syntetiska vatten visar en del mönster som också förekommer i naturliga vatten. I neutrala eller alkaliska vatten finns det högre andel metaller bundna till a) anjoner så som hydroxid och karbonat, b) naturliga humusföreningar och c) naturliga kolloider så som aluminium, mangan- och järnhydroxider. En högre andel metaller bundna till anjoner kan tolkas som en förhöjd benägenhet att binda till negativt laddade partiklar med ökande pH. Detta förklarar delvis de ökande halterna av metaller i partikulär form och med ökande pH. Jämförelser mellan de kemiska modelleringarna av förekomsten av bly och metaller i partikulär form (appendix 4) ger också ett utmärkt exempel av detta. Även sambanden mellan andel metaller i löst form (M_{frac}) mellan olika metaller kan delvis tolkas kemiskt utifrån modellberäkningar (appendix 3). Metallerna Cr, Pb, As och Cu kan bindas upp i järnhydroxider. Sambanden mellan Fe/Cr, Fe/As, Cu/Fe, Pb/Fe tolkas så att en del järn- och mangankolloider kan och har tagit sig genom ett 0,45 μm filter (appendix 3). Andra samband så som Al/Cr, As/V, Cu/Cd orsakas av att dessa ämnespar har liknande kemiska egenskaper. Modelleringsberäkningar antyder att både Cd och Cu binder hårt till humus (appendix 3). Eftersom organiskt kol passerar nästan kvantitativt genom ett 0,45 μm filter så kommer även dessa två ämnen vara i löst form. Det överensstämmer med de föreliggande observationerna. Både Co och Zn binder i mindre utsträckning (Appendix 3). Vid högre pH förkommer det naturliga kolloider så som mangan- och järnhydroxider som således kan binda både Co och Zn. Även detta är i enlighet med observationerna. As binds till järnhydroxider men kan pga. av sin komplex redoxkemi också förekomma i större

utsträckning i organiskt form. Dessa organiska ämnen är så små att även de passerar ett 0,45 µm filter. Både Co och Pb binder hårt till manganhydroxider. Redoxkemin som styr förekomst av manganhydroxider är dock väldigt komplicerad. Avvikelser mellan modellerad och uppmätt halt metall i partikulär form kan delvis bero på förekomst av manganhydroxider. Nästan alla metaller kan bindas till lerpartiklar och rester av döda organismer. Detta anses vara den största felkällan för skattningen av andel metaller i partikulär form. Det finns inga underlag för att kunna skatta förekomst och mängd av sådana partiklar.

Sambanden mellan Corinne marktäcke och andel metaller i partikulär form i de olika områdena är svaga. För bly kan det finnas ett visst samband mellan andel hygge och förekomst av partikulärt bly i vattnet. Områden med kalhyggen har delvis högre andel partiklar i vattnet men verkar också ha högre pH vilka båda ökar metaller i partikulär form. Faktorer som ökar andel partiklar (%åkermark,%hygge) eller vattnets uppehållstid leder till högre andel metaller i partikulär form. Detta är särskilt tydligt för Zn och Fe. Andel skog och biomassa däremot ökar andel metaller i löst form. Detta hänger förmodligen ihop med att dessa områden har lägre andel partiklar och högre halt humus.

I denna studie gjordes en utvärdering av hur utfallet av bedömningar av vattendragens metallhalter beror på totalhalter eller halter av filtrerade metaller. Ungefär en 40% av provplatserna som hade förhöjda medianhalter i relation till kända jämförelsevärden skulle inte ha klassats som förhöjda om filtrerade värden används istället för totalhalterna.

Slutsatser

- Vissa metaller så som Cu, As, Cd, Ni förekommer nästan till uteslutande del i löst form medan andra metaller så som Zn, Pb, V, Cr och Co påverkas av faktorer som pH, halten organiskt kol, turbiditet eller andel Fe, Al eller Mn i den lösta fasen.
- Andel metaller i partikulär form ökar när vattnet rinner från sura små opåverkade skogsområden med låga pH-värden och höga humushalter till större mera påverkade områden med högre pH, mera kalhygge, större andel sjöar.
- Variationen av uppmätta halter av filtrerade metaller form kan skattas utifrån föreliggande kemidata. Förklaringsgraden för modeller för M_{filt} sjunker från 98% (Cd, Zn), 93-95% (As, Ni och Cu), 81-83% (Al, Cr, Fe), 76% (V), 72% (Co) till 69% (Pb).
- Vissa spårämnen verkar styras av förekomst av andra spårämnen. Till exempel så finns det tydliga samband mellan andel filtrerat Pb och andel filtrerat Fe och andel filtrerat Co och andel filtrerat Mn. För en rimlig kostnad skulle man kunna fortsätta att mäta halter filtrerat Fe och Mn. Eftersom man då skulle ha tillgång till andel filtrerat Fe så förbättras skattningen av Pb_{filt} från 69% till 89%.
- Vattnets pH är den faktorn som ensam har störst påverkan på hur metaller fördela sig mellan den lösta och partikulära fasen. För en del metaller kunde enklare samband mellan pH och andel metall i löst form tas fram. Dessa har dock en sämre prediktionsförmåga.
- Utöver de empiriska sambanden kan även kemiska jämviktsmodeller som använder sig av totalhalterna för att skatta andel metall i partikulär form komma till användning. För vissa områden fungerar detta för både Pb och Al medan överensstämmelsen är mindre bra för Fe.
- De kemiska mönster som styr förekomst av metaller i löst eller partikulär form är för de flesta metaller i enlighet med vad modellberäkningar förutsäger. Förekomst av partiklar som lera eller döda organismer är förmodligen den största felkällan för avvikelse mellan de beräknade och uppmätta förhållandena.
- I ett fåtal områden där kända punktkällor förekommer överstiger totalhalterna bakgrundsvärden och därför kan en mätning av filtrerade metaller utöver totalbestämningen av metaller vara av intresse.

REFERENSER

Gustafsson, J.P., 2001. Modeling the Acid-Base Properties and Metal Complexation of Humic Substances with the Stockholm Humic Model. *Journal of Colloid and Interface Science*, 244(1): 102-112.

Sjöstedt CS, Gustafsson JP, Köhler SJ. Chemical Equilibrium Modeling of Organic Acids, pH, Aluminum, and Iron in Swedish Surface Waters. *Environmental Science & Technology* 2010; 44: 8587-8593.

Köhler, S.J., 2010. Comparing filtered and unfiltered metal concentrations in some Swedish surface waters. Rapport 2010:04, Institutionen för vatten och miljö, Sveriges Lantbruksuniversitet.

Schwarz, Gideon E. (1978). "Estimating the dimension of a model". *Annals of Statistics* 6 (2):461–464.

Lindström, M.; Håkanson, L., (2001) A model to calculate heavy metal load to lakes dominated by urban runoff and diffuse inflow. *Ecological Modelling*, 137 (1), 1-21.

Eriksson, N. och Lindeström, L. 2011. Garpenbergsgruvan Miljökonsekvensbeskrivning 139 sidor. Den fullständiga rapporten kan laddas ner på länken http://www.nib.int/filebank/1896-Garpenberg_3_Mton_MKB_Slutlig_20110125.pdf

Hagner, O., Nilsson, M., Reese, H., Egberth, M och Olsson, H. 2005 Procedure for classification of forests for CORINE land cover in Sweden. *New Strategies for European Remote Sensing*, Olui ! (ed.) © 2005 Millpress, Rotterdam, ISBN 90 5966 003 X. <http://www.earsel.org/symposia/2004-symposium-Dubrovnik/pdf/610.pdf> (accessed the 11. april 2012).

IVM_2012 <http://www.slu.se/sv/fakulteter/nl-fakulteten/om-fakulteten/institutioner/institutionen-for-vatten-och-miljo/laboratorier/vattenkemiska-laboratoriet/vattenkemiska-analysmetoder/metaller-i-vatten-icp-ms/> (accessed the 11. April 2012).

Naturvårdsverket 2008. Förslag till gränsvärden för särskilda förorenande ämnen. Stockholm, Rapport 5799, 123 sidor, ISBN 978-91-620-5799-2.pdf.

Sposito, G. 1989. The chemistry of soil. Oxford university press. 277 pages.

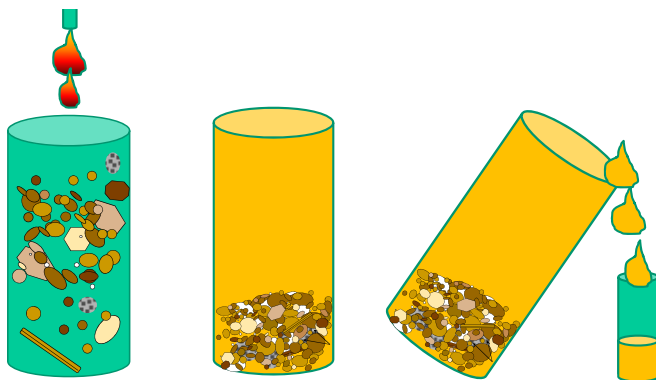
APPENDIX

Figur 1: Fyra olika typer hur metaller kan förekommer i ytvatten från vänster till höger: bunden till oorganiska kolloider, bunden till humus, mineralbunden och in jonform.	11
Figur 2: Modellerat andel bly bundet till humus (Pb-FA%) respektive bundet till ferrihydrit (Pb-Ferry%) som funktion av pH.	11
Figur 3: Fördelningar av M_{frac}	14
Figur 4: Fördelningar av M_{frac}	14
Figur 5: Fördelningar av M_{frac}	15
Figur 6: Fördelningar av M_{frac}	15
Figur 7: Matrix över samvariation av medelhalterna av M_{frac} för värden 10 gånger över detektionsgränsen mellan metallerna. Metallerna är ordnade från vänster till höger (Cu, Zn, Pb, Cd, Ni, As, V, Co, Fe, Al och Mn).	17
Figur 8: Pb_{frac} (svarta cirkclar), V_{frac} (svarta trianglar) och Zn_{frac} (röda cirkclar) som funktion av Fe_{frac} . Jämför även med modelleringsresultat från figur 2.	17
Figur 9: Pb_{frac} , Fe_{frac} och pH som funktion av andel kalhygge ("felledforestfraction").	21
Figur 10 Jämförelse mellan uppmätt halt lösta metaller och beräknad halt lösta metaller för valideringsdatasetet (till vänster) och kalibreringsdatasetet för Co.	23
Figur 11: Jämförelse mellan uppmätt halt lösta metaller och beräknad halt lösta metaller för valideringsdatasetet (till vänster) och kalibreringsdatasetet för Pb för två olika skalor.	23
Figur 12: Beräkning av Me_{frac} för metallerna Pb,Cu, Co, Ni och Zn som funktion av pH.	24
Figur 13: Jämförelse mellan uppmätt halt lösta metaller och beräknad halt lösta metaller för Pb (till vänster) och för Ni (till höger) där bara pH och Me ingår enligt Tabell 6 (•) eller enligt ekvationerna i Tabell 1 (O). De enklare modellerna har en sämre precision särskilt för Pb.	25
Figur 14: Jämförelse mellan uppmätt Me_{frac} modellerat Me_{frac} för Pb. Modell 1 enligt Tabell 5 (♦) eller via sambandet mellan Pb_{frac} och Fe_{frac} (O) enligt $Pb_{frac} = 0.242 - 0.0330pH + 0.952*Fe_{frac}$	25
Figur 15: Jämförelse mellan beräknad halt utfällt ferrihydrit och uppmätt halt Fe i partikulär form, beräknad halt utfällt som gibbsit ($Al(OH)_3$) och uppmätt halt Al i partikulär form och bly bundet till ferrihydrit och uppmätt halt Pb i partikulär form för sjöar (till vänster) och vattendrag (till höger).	26
Figur 16: Fyra olika typer hur metaller kann förekommer i ytvatten från vänster till höger: bunden till oorganiska kolloider, bunden till humus, mineralbunden och in jonform.	43
Figur 17: Jämför med metodbeskrivningen längre upp.	44
Figur 18: Schema över de fyra former av metaller som transporteras i ytvatten (metaller bundna till oorganiska kolloider så som ferrihydrit t.e., bundna till humusämnen (organisk akolloider), bundnatill mineraler (t.e. lerpartiklar) och i jon form.	44
Figur 19: Schema över vilka typer av partiklar, kolloider och olika former av metaller som kan tänkas inte passera ett 0,45 μm filter (till vänster av det röda sträcket) och sådana som anses vara lösta (till höger av det röda sträcket).	45
Figur 20: Förekomst av olika typer av metaller in jonform som funktion av pH utan närvaro av humus eller mineraliska kolloider för metallerna bly, koppar, zink och kobolt.	46

Figur 21: Förekomst av olika typer av metaller i jonform som funktion av pH i närvaro av humus men utan mineraliska kolloider för metallerna bly, koppar, zink och kobolt.....	46
Figur 22: Förekomst av olika typer av metaller i jonform som funktion av pH i närvaro av humus och mineraliska kolloider (MnO ₂ och ferrihydrit) för metallerna bly, koppar, zink och kobolt.....	47
Figur 23: Tidsserier för uppmätt filtrerad bly (Pb _f) och totalhalt bly (Pb) och jämförelse mellan beräknad halt by bundet till ferrihydrit samt uppmätt halt bly i partikulär form i ug/l för Dalälven Älkarleby.....	48
Figur 24: Tidsserier för uppmätt filtrerad bly (Pb _f) och totalhalt bly (Pb) och jämförelse mellan beräknad halt by bundet till ferrihydrit samt uppmätt halt bly i partikulär form i ug/l för V. Dalälven Mockfjärd.....	48
Figur 25: Tidsserier för uppmätt filtrerad bly (Pb _f) och totalhalt bly (Pb) och jämförelse mellan beräknad halt by bundet till ferrihydrit samt uppmätt halt bly i partikulär form i ug/l för Gruvsjön för båda provtagna djup (0.5 och 21m).	48
Figur 26: Tidsserier för uppmätt filtrerad bly (Pb _f) och totalhalt bly (Pb) och jämförelse mellan beräknad halt by bundet till ferrihydrit samt uppmätt halt bly i partikulär form i ug/l för Varpan	48
Figur 27: Tidsserier för uppmätt filtrerad bly (Pb _f) och totalhalt bly (Pb) och jämförelse mellan beräknad halt by bundet till ferrihydrit samt uppmätt halt bly i partikulär form i ug/l för Långhag	49
Figur 28: Tidsserier för uppmätt filtrerad bly (Pb _f) och totalhalt bly (Pb) och jämförelse mellan beräknad halt by bundet till ferrihydrit samt uppmätt halt bly i partikulär form i ug/l för Holen 49	
Figur 29: Tidsserier för uppmätt filtrerad bly (Pb _f) och totalhalt bly (Pb) och jämförelse mellan beräknad halt by bundet till ferrihydrit samt uppmätt halt bly i partikulär form i ug/l för Herrgårdsdammen.....	49
Figur 30: Tidsserier för uppmätt filtrerad bly (Pb _f) och totalhalt bly (Pb) och jämförelse mellan beräknad halt by bundet till ferrihydrit samt uppmätt halt bly i partikulär form i ug/l för Lill-Fämtan (nästan inget partikulärt bly)	49
Figur 31: Tidsserier för uppmätt filtrerad bly (Pb _f) och totalhalt bly (Pb) och jämförelse mellan beräknad halt by bundet till ferrihydrit samt uppmätt halt bly i partikulär form i ug/l för Forsån	50
Figur 32: Jämförelse mellan uppmätt halt lösta metaller och beräknad halt lösta metaller för valideringsdatasetet (till vänster) och kalibreringsdatasetet för Aluminium (Al).....	51
Figur 33: Jämförelse mellan uppmätt halt lösta metaller och beräknad halt lösta metaller för valideringsdatasetet (till vänster) och kalibreringsdatasetet för Järn (Fe).....	51
Figur 34: Jämförelse mellan uppmätt halt lösta metaller och beräknad halt lösta metaller för valideringsdatasetet (till vänster) och kalibreringsdatasetet för Koppar (Cu).....	52
Figur 35: Jämförelse mellan uppmätt halt lösta metaller och beräknad halt lösta metaller för valideringsdatasetet (till vänster) och kalibreringsdatasetet för Zink (Zn)	52
Figur 36: Jämförelse mellan uppmätt halt lösta metaller och beräknad halt lösta metaller för valideringsdatasetet (till vänster) och kalibreringsdatasetet för Nickel (Ni).....	53
Figur 37: Jämförelse mellan uppmätt halt lösta metaller och beräknad halt lösta metaller för valideringsdatasetet (till vänster) och kalibreringsdatasetet för Arsenik (As).....	53
Figur 38: Jämförelse mellan uppmätt halt lösta metaller och beräknad halt lösta metaller för valideringsdatasetet (till vänster) och kalibreringsdatasetet för Kadmium (Cd).....	54

APPENDIX 1: ANALYSMETODER FÖR METALLER

Metaller analyserades på två olika sätt.



Analyssteg enligt nuvarande metod



Analyssteg "filtrerade metaller"

Steg 1 : syrasättning

Steg 2: Sedimentation och lagring under max 1 vecka.

Steg 3: dekantering för analys.

Detektionsgränser ($\mu\text{g/L}$) för metaller enligt nuvarande metoder:

Cd 0.005, Pb 0.02, Cu 0.04, V 0.03, Ni 0.05, Zn 0.2, Cr 0.05, As 0.03, Co 0.006

APPENDIX 2: BAKGRUNDSDATA FÖR OMRÅDENA

Tabell 7: Geografiskt läge, och medelvärden för pH, ledningsförmågan, järn, totalt organiskt kol, sulfat och turbiditet. De grå markerade områden är sådana som är starkt antropogen påverkade.

Stations namn	RAK_X	RAK_Y	pH	Kond. (mS/m°25)	Turb. (FNU)	Fe (µg/l)	SO4_IC (mekv/l)	TOC (mg/l)
Gruvsjön	668561	152192	6.70	72.6	0.98	97.5	6.73	7.10
Klarälven E.	666294	137309	6.67	2.35	1.20	500	0.03	8.40
Alsterälven A.	658873	137512	6.77	5.42	9.00	520	0.07	12.1
Botorpström B.	639339	154122	7.16	9.24	1.50	205	0.17	13.5
Dalälven Ä.	671742	158974	7.00	4.34	2.10	350	0.07	8.55
Emån E.	633520	153920	7.11	10.1	2.25	755	0.20	15.1
Forsån	667462	152735	6.84	20.8	3.40	250	1.17	11.6
Gavleån G.	672915	157210	6.93	7.06	4.10	665	0.11	14.5
Herrgårdsdammen	668460	152235	6.99	55.5	0.74	135	4.71	8.00
Holen	668516	150717	7.24	14.1	7.20	1100	0.18	11.8
Indalsälven B.	693587	158205	7.31	5.33	0.63	61.5	0.05	4.70
Kalix älv K.	732407	183604	6.88	4.88	2.25	885	0.12	5.25
Kringlan	661974	144297	6.78	3.96	1.20	580	0.06	11.9
Kukkasjärvi	735526	183905	6.47	2.76	1.65	1300	0.05	13.4
Lyckebyån L.	623006	149119	6.77	8.52	3.00	1800	0.16	20.8
Långhag	669764	149495	6.91	3.61	1.10	315	0.06	8.25
Nissan H.	628877	132040	6.79	8.52	2.85	1200	0.16	15.5
Ostvik	721000	174904	6.38	7.35	6.50	2600	0.28	13.4
Pite älv B.	726410	175525	6.89	2.83	1.10	320	0.03	3.65
Rickleån Utl	711900	175034	6.71	3.23	1.35	590	0.06	11.8
Stockholm,jvb	658065	162841	7.61	19.6	2.30	63.0	0.44	8.95
Svartberget	713297	169256	5.22	2.69	0.82	1500	0.08	20.7
V. Dalälven M.	670757	145007	6.71	2.41	1.20	625	0.02	10.0
Varpan, utl.	672346	148915	7.06	6.03	0.87	97.0	0.13	7.80
Vindelälven M.	716805	166700	7.01	3.23	0.60	170	0.05	4.20
Ångermanälven S.	700773	157350	6.98	3.28	1.15	220	0.04	6.10
Ringsmobäcken	654845	126685	4.60	3.37	0.32	420	0.03	16.8
Lommabäcken N.	650920	143244	4.54	3.01	0.46	665	0.03	21.2
Laxtjärnsbäcken	730224	165025	6.98	2.27	0.50	285	0.03	3.70
Lill-Fämtan	675032	135400	4.93	1.40	0.60	485	0.03	10.4
Pipbäcken N.	633070	131710	5.08	4.35	1.04	1150	0.07	9.90

Tabell 8: Medianvärden för Koppar (Cu), zink (Zn), Kadmium (Cd), bly (Pb), krom (Cr), nickel (Ni), Kobolt (Co), Arsen (As) och Vanadin (V). De grå markerade områden är sådana som är starkt antropogen påverkade.

Namn	Cu (µg/l)	Zn (µg/l)	Cd (µg/l)	Pb (µg/l)	Cr (µg/l)	Ni (µg/l)	Co (µg/l)	As (µg/l)	V (µg/l)
Gruvsjön	13.0	600	1.01	5.55	0.450,4	-	-	-	-
Klarälven E.	0.43	2.60	0.01	0.24	0.13	0.23	0.10	0.12	0.22
Alsterälven A.	1.90	3.70	0.01	0.63	0.33	0.85	0.16	0.450,4	0.82
Botorpström B.	1.20	1.15	0.01	0.12	0.20	0.74	0.08	0.37	0.41
Dalälven Ä.	1.20	9.20	0.01	0.28	0.25	0.450,4	0.06	0.19	0.34
Emån E.	1.60	3.15	0.05	0.35	0.37	1.10	0.17	0.41	0.62
Forsån	3.00	110	0.10	0.53	0.55	0.87	0.14	0.49	0.65
Gavleån G.	1.65	5.95	0.03	0.85	0.57	1.20	0.11	0.68	0.57
Herrgårdsdammen	18.0	370	0.60	2.85	0.43	1.50	0.34	1.20	0.40
Holen	1.95	18.5	0.04	0.65	1.15	2.00	0.32	0.43	1.05
Indalsälven B.	0.51	0.70	0.01	0.03	0.08	0.39	0.03	0.14	0.06
Kalix älv K.	0.56	0.89	0.01	0.05	0.18	0.450,4	0.14	0.11	0.24
Kringlan	0.63	2.55	0.01	0.33	0.28	0.31	0.10	0.29	0.41
Kukkasjärvi	0.66	1.70	0.01	0.27	0.43	0.56	0.11	0.26	0.50
Lyckebyån L.	1.30	4.60	0.02	1.00	0.38	0.87	0.63	0.52	1.10
Långhag	1.15	7.40	0.01	0.13	0.22	0.29	0.12	0.22	0.450,4
Nissan H.	1.05	6.20	0.02	0.60	0.38	0.78	0.31	0.41	0.81
Ostvik	2.05	13.0	0.04	0.58	0.57	2.85	0.89	2.15	0.73
Pite älv B.	1.10	2.65	0.01	0.15	0.12	0.27	0.04	0.20	0.14
Rickleån Utl	0.73	2.10	0.01	0.16	0.28	0.68	0.12	0.94	0.25
Stockholm,jvb	3.30	3.70	0.01	0.39	0.21	2.60	0.09	0.58	0.54
Svartberget	0.58	2.70	0.02	0.48	0.58	1.00	0.35	0.51	0.65
V. Dalälven M.	0.35	2.30	0.01	0.16	0.23	0.21	0.07	0.19	0.37
Varpan, utl.	7.20	13.0	0.02	0.23	0.10	0.54	0.05	0.28	0.20
Vindelälven M.	0.46	2.60	0.01	0.08	0.08	0.26	0.04	0.43	0.06
Ångermanälven S.	0.54	1.65	0.01	0.08	0.13	0.66	0.05	0.24	0.11
Ringsmobäcken	0.48	6.50	0.04	0.96	0.37	0.57	0.34	0.43	0.44
Lommabäcken N.	0.35	6.60	0.03	0.62	0.40	0.55	0.47	0.46	0.50
Laxtjärnsbäcken	0.18	0.77	0.01	0.03	0.10	0.08	0.02	0.08	0.09
Lill-Fämtan	0.18	2.85	0.02	0.65	0.19	0.16	0.20	0.17	0.48
Pipbäcken N.	0.26	6.30	0.04	0.48	0.16	0.39	0.76	0.32	0.37
REF-värde	5.00	15.0	0.02	0.25	1.00	2.50	0.25	1.00	0.50

Metallhalter som ligger mer än 5 gånger över bakgrundshalterna (*REF-värde* = 5* jämförvärde av naturlig ursprunglig halt i större vattendrag) som gäller för större avrinningsområden (Naturvårdsverket 2008, Tabell 9 sida 25) markerades i fet stil.

Tabell 9: Andel yta av olika typer av markanvändning (annat = resterande yta, andel skog, andel våtmark, andel öppna vattenytor och åkermark som andel yta marktäcke för alla provplatser där åtta eller mer prover föreligger. X = inga värden tillgängliga från IMAs databas.

Stations namn	yta (km ²)	annat	skog	våtmark	vatten	åkermark
Gruvsjön	1.38	0.286	0.617	0.010	0.084	0.004
Klarälven E.	8580	0.575	0.298	0.088	0.036	0.004
Alsterälven A.	x	0.128	0.534	0.078	0.124	0.136
Botorpström B.	975	0.157	0.641	0.019	0.097	0.085
Dalälven Ä.	28919	0.195	0.580	0.129	0.068	0.029
Emån E.	4441	0.190	0.626	0.043	0.061	0.080
Forsån	127	x	x	x	x	x
Gavleån G.	2453	0.145	0.608	0.101	0.090	0.056
Herrgårdsdammen	0.3	x	x	x	x	x
Holen	62.2	0.150	0,455	0.029	0.035	0.330
Indalsälven B.	25765	0.294	0.449	0.145	0.095	0.017
Kalix älv K.	18079	0.203	0.520	0.233	0.041	0.003
Kringlan	294	0.156	0.657	0.095	0.078	0.013
Kukkasjärvi	494	0.077	0.566	0.266	0.085	0.005
Lyckebyån L.	810	0.172	0.696	0.056	0.042	0.034
Långhag	25200	x	x	x	x	x
Nissan H.	2676	0.131	0.575	0.190	0.050	0.054
Ostvik	150	0.094	0.673	0.164	0.018	0.051
Pite älv B.	11300	0.250	0.544	0.122	0.080	0.004
Rickleån Utl	1648	0.120	0.604	0.155	0.092	0.028
Stockholm,jvb	22650	0.171	0.472	0.050	0.110	0.197
Svartberget	0.5	0.044	0.737	0.196	0.023	0.000
V.Dalälven M.	8493	0.226	0.546	0.174	0.047	0.007
Varpan, utl.	7.26	0.174	0.660	0.048	0.103	0.015
Vindelälven M.	9900	0.301	0.498	0.136	0.062	0.002
Ångermanälven S.	30639	0.239	0.523	0.150	0.082	0.005
Ringsmobäcken	1.5	0.033	0.770	0.152	0.045	0.000
Lommabäcken N.	1.04	0.000	0.922	0.033	0.045	0.000
Laxtjärnsbäcken	11	0.025	0.782	0.188	0.005	0.000
Lill-Fämtan	5.83	0.018	0.905	0.052	0.025	0.000
Pipbäcken N.	0.93	0.087	0.511	0.374	0.028	0.000

Tabell 10: Översikt av Medianvärden för Mefrac för alla undersökta metaller för de prover som ligger tre gånger över detektionsgränsen. Blå markerade värden ligger mellan 0.51-0.75, röd markerade värden ligger under 0.50.

	Cu _{frac}	Zn _{frac}	Pb _{frac}	Cd _{frac}	Cr _{frac}	Ni _{frac}	As _{frac}	V _{frac}	Co _{frac}
Gruvsjön	0.78	0.95	0.16	0.97	0.74				
Klarälven E.	0.84	0.80	0.33			0.92	0.92	0.50	0.39
Alsterälven A.	0.97	0.71	0.42		0.60	0.94	0.93	0.60	0.49
Ångermanälven S.	0.98	0.72	1.67		0.90	0.88	0.86	0.74	0.48
Botorpström B.	0.92	0.74	0.39		0.71	0.91	0.93	0.71	0.64
Dalälven Ä.	0.90	0.83	0.44	0.77	0.78	0.82	0.89	0.68	0.55
Emån E.	0.89	0.68	0.52	0.63	0.86	0.91	0.89	0.72	0.47
Forsån	0.75	0.90	0.23	0.72	0.74	0.84	0.88	0.57	0.42
Gavleån G.	0.88	0.78	0.43	0.74	0.76	0.88	0.87	0.66	0.47
Herrgårdsdammen	0.74	1.06	0.31	0.95	0.78	1.13	0.83	0.53	0.73
Holen	0.80	0.77	0.50	0.69	0.72	0.88	0.84	0.61	0.54
Indalsälven B.	0.89	0.62	0.71			0.94	0.87	1.57	0.64
Kalix älv K.	0.84	0.65	0.85		0.59	0.83	0.79	0.55	0.36
Kringlan	0.91	0.79	0.67	0.76	0.85	0.94	0.94	0.79	0.53
Kukkasjärvi	0.97	0.88	0.75		0.88	0.94	0.92	0.71	0.80
Långhag	0.89	0.62	0.69			0.69	0.77	0.31	0.15
Lyckebyån L.	0.94	0.87	0.70	0.91	0.95	0.91	0.89	0.79	0.59
Nissan H.	0.87	0.78	0.49	0.67	0.80	0.90	0.88	0.60	0.40
Ostvik	0.84	0.86	0.48	0.81	0.75	0.86	0.75	0.57	0.50
Pite älv B.	0.82	0.86	0.58	2.00	1.00	0.94	0.85	0.83	0.65
Rickleån Utl	1.00	0.87	0.70		0.93	0.93	0.88	0.70	0.56
Stockholm,jvb	0.85	0.61	0.18	0.95	0.41	0.93	0.90	0.79	0.72
Svartberget	0.97	0.97	0.88	0.96	1.00	0.94	0.91	0.86	0.94
V. Dalälven M.	0.89	0.81	0.55	0.81	0.83	0.91	0.86	0.68	0.38
Varpan, utl.	0.81	0.87	0.17			0.91	0.82	0.65	
Vindelälven M.	0.90	0.85	0.57			0.97	0.86	1.83	0.85
Laxtjärnsbäcken	0.83	0.77	0.30			0.88	0.85	0.71	0.66
Lill-Fämtan	1.11	0.98	0.87	0.92	0.93	0.91	0.98	0.86	0.96

APPENDIX 2 FLÖDESDATA

Flödesdata laddades ner från Vattenweb (<http://vattenweb.smhi.se/>) på SMHIs hemsida. Områdena eller närliggande områden till de studerade områdena lokaliserades med hjälp av deras X respektive Y koordinater och informationen från VISS (<http://www.viss.lst.se/>). När flödesvärden för provtagningarna togs fram korregerades skillnader i avrinnings områdes storlek från svenskt marktäcke data och de studerade områden genom att multiplicera med en proportionalitetsfaktor $Area_F = Y_{ta_{vattenweb}}/Y_{ta_{marktäcke}}$. Beräknade dygns visa vattenflödesdata för perioden 2000 till sommaren 2011 var tillgängliga. De exakta koordinaterna för de utvalda områden i Vattenweb för de 31 provplatserna är uppförda.

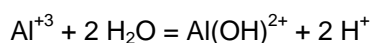
Eftersom osäkerheterna i modellerat flöde i HYPE modellen är större för mindre områden så innebär att värden för Area_F som är mindre än 0.2 eller större än 5 större osäkerheter i modellerade flödesdata särskilt med avseendet på rätt timing av flödestopparna. Detta kan innebära att flödesdata ligger förskjuten i tiden för dessa områden (Gruvsjön, Herrgårdsdammen, Lill-Fämtan och Varpan).

Tabell 11: Geografiskt läge, korrektionsfaktorn för skillnader i area (Area_F) HypeX och Hype_Y, medelavrinning för perioden 2000-2011 samt andel sjöyta enligt SMHI.

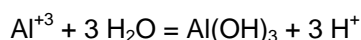
Stations namn	RAK_X	RAK_Y	Hype_X	Hype_Y	Area_F	medel avrinning (m ³ /s)	% sjö
Gruvsjön	668561	152192	668662	1521610	0.036	0.039	7.87
Klarälven E.	666294	137309	666294	137309	0.999	135	6.83
Alsterälven A.	658873	137512	658873	137512			0
Ångermanälven S.	700773	157350	700773	157350	1.001	495	8.21
Botorpström B.	639339	154122	639339	154122	0.982	7.47	8.67
Dalälven Ä.	671742	158974	671742	158974	1.001	355	6.36
Emån E.	633520	153920	633520	153920	0.994	33.4	5.25
Forsån	667462	152735	667462	152735	1.008	1.10	6.42
Gävleån G.	672915	157210	672915	157210	0.997	20.50	8.18
Herrgårdsdammen	668460	152235	668460	1522350	0.006	0.0029	8.37
Holen	668516	150717	668516	150717	1.000	0.557	2.98
Indalsälven B.	693587	158205	693587	158205	0.999	449	9.08
Kalix älv K.	732407	183604	732407	183604	0.643	199	4.93
Kringlan	661974	144297	661974	144297	0.888	3.66	6.83
Kukkasjärvi	735526	183905	735526	183905	1.000	4.88	8.19
Långhag	669764	149495	669764	149495	1.000	320	0
Lyckebyån L.	623006	149119	623006	149119	1.004	6.43	3.72
Nissan H.	628877	132040	628877	132040	0.999	45.8	3.96
Ostvik	721000	174904	721000	174904	1.007	1.56	1.83
Pite älv B.	726410	175525	726410	175525	1.000	173	7.02
Rickleån Utl	711900	175034	711900	175034	0.999	17.8	8.75
Stockholm,jvb	658065	162841	658065	162841	1.002	169	10.9
Svartberget	713297	169256	713297	169256	0.023	0.0058	0
V. Dalälven M.	670757	145007	670757	145007	1.009	125	4.24
Varpan, utl.	672346	148915	672346	148915	0.014	0.067	9.19
Vindelälven M.	716805	166700	716805	166700	1.005	171	5.2
Ringsmobäcken	654845	126685	654845	126685	0.028	0.029	0
Lommabäcken N.	650920	143244	650920	143244	0.009	0.011	1.8
Laxtjärnsbäcken	730224	165025	730224	165025	0.579	0.111	0
Lill-Fämtan	675032	135400	675032	135400	0.148	0.104	0
Pipbäcken Nedre	633070	131710	633070	131710	0.113	0.021	7.4

APPENDIX 3: FORMER AV FÖREKOMST AV METALLER I YTVATTEN

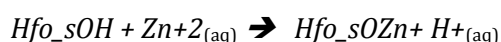
Förekomst av metaller i partikulär form styrs av utfällning samt adsorption. De flesta tungmetaller hydrolyserar lätt så som aluminium enligt följande schema:



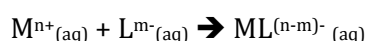
Vid högre pH värden kan denna reaktion leda till utfällningar så som ferrihydrit ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) eller gibbsit ($\text{Al}(\text{OH})_3$):



Koncentrationerna av tungmetallerna som skulle krävas för utfällning av metallhydroxider så som $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ etc. är dock för låga i opåverkad ytvatten. Dessa metaller kan dock bilda stabila komplex med negativ laddade ytor. Dessa ytor kan finnas hos oorganiska eller organiska kolloidala eller andra partikulära faser. Bindning till oorganiska kolloider (*Hfo* = hydroferreous oxide = ferrihydrit) kan beskrivas som:



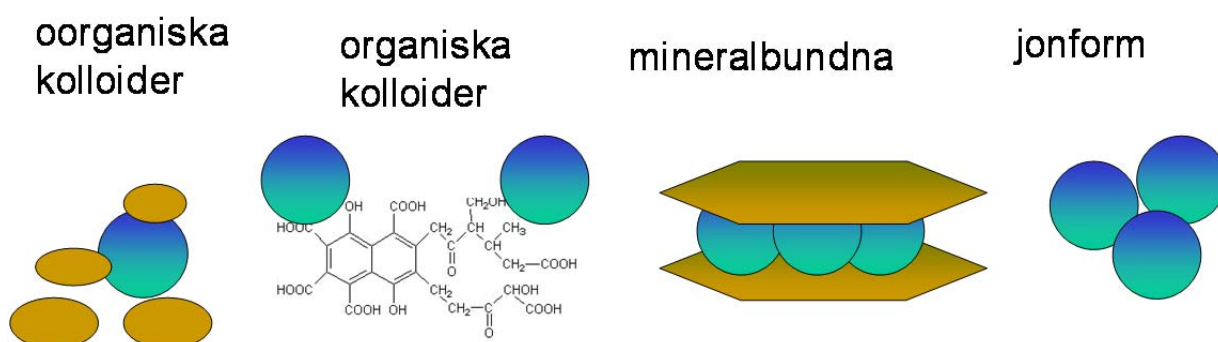
bindning till organiska kolloider



och bindning till ytor av mineraler samt jonbyte:

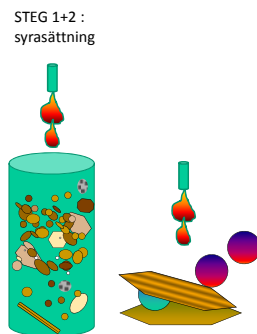


Metaller kann även vara festlagt i mineraler så som lermineraler, karbonater, fosfater eller silikater.

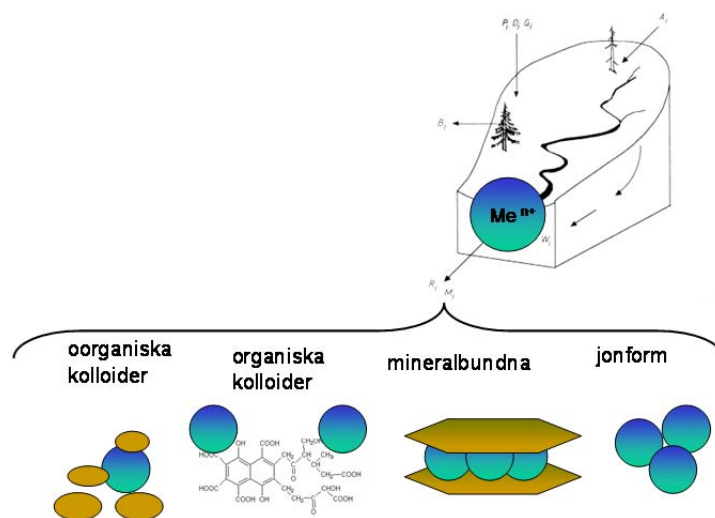


Figur 16: Fyra olika typer hur metaller kann förekommer i ytvatten från vänster till höger: bunden till oorganiska kolloider, bunden till humus, mineralbunden och in jonform.

Metaller i ofiltrerade vattenprover kann således förekommer i fyra olika typer. I den nuvarande metoden kann det tänkas att den liten men signifikant del av metaller härrör från en kemisk upplösning av mineraler eller en selektiv utlösning av metaller. Detta härrör från surgörning av proverna innan analys med instrumentet.



Figur 17: Jämför med metodbeskrivningen längre upp.
Metaller kan transporteras i fyra olika former från mark- till ytvatten.



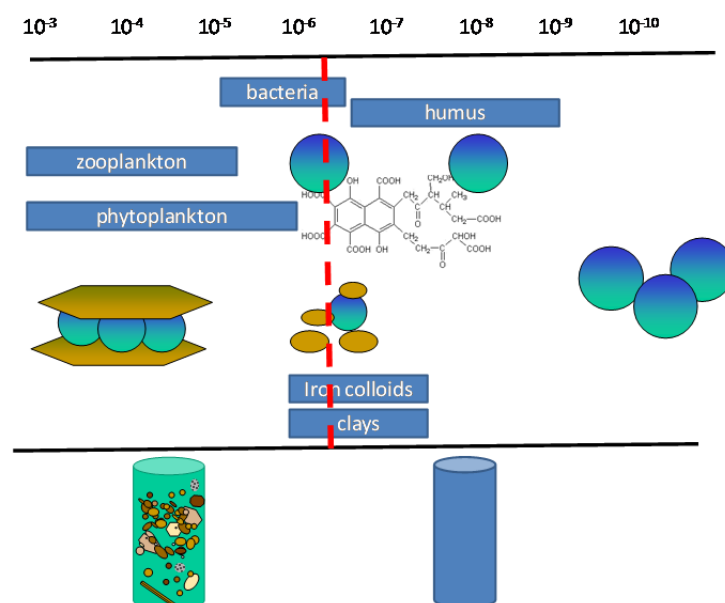
Figur 18: Schema över de fyra former av metaller som transporteras i ytvatten (metaller bundna till oorganiska kolloider så som ferrihydrit t.e., bundna till humusämnen (organisk akolloider), bundna till mineraler (t.e. lerpartiklar) och i jon form.

Eftersom de kemiska egenskaperna hos metaller skiljer sig har de olika benägenhet att fastna till olika ytor. Sposito (1989) har sammanfattat i vilka former metaller förekommer.

Tabell 12: Översikt över samband mellan metaller och förekomst av olika mineraliska partiklar (enligt Sposito 1989).

	Element som kan tänkas binder in olika faser
Fe- and Al-oxider	B, P, V, Mn, Ni, Cu, Zn, Mo, As, Se
Mn-oxider	P, Fe, Co, Ni, Zn, Mo, As, Se, Pb
Ca-karbonater	P,V, Mn, Fe, Co, Cd
Illite	B, V, Ni, Co, Cr, Cu, Zn, Mo, As, Se, Pb
Smectites	B, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pb
Vermiculite	Ti, Mn, Fe
Organiskt kol	Al, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb

När proverna filtreras i labbet kommer partikulära faser avskiljas medan metall-humus komplex passerar filtret. För de flesta kolloidala faser så som järn kolloider (iron colloids i figuren nedan) , lermineraler (clays) finns dock ingen väl definierad storleksgräns med vilken man skulle kunna avskilja dessa faser.



Figur 19: Schema över vilka typer av partiklar, kolloider och olika former av metaller som kan tänkas inte passera ett 0,45 μm filter (till vänster av det röda sträcket) och sådana som anses vara lösta (till höger av det röda sträcket).

Där det inte finns några specifika mått på närvaro av olika typer av fasta faser så som i det föreliggande dataset kan man använda sig av kemiska jämviktsmodeller för att skatta hur metallerna förekommer. Här redovisas tre olika simuleringar (SIM1-3) där programmet WHAM 7 användes för att skatta i vilken form en del mera välstuderade och icke redox sensitiva metaller (Pb, Zn, Cu, Co, Ni) förekommer som funktion av pH.

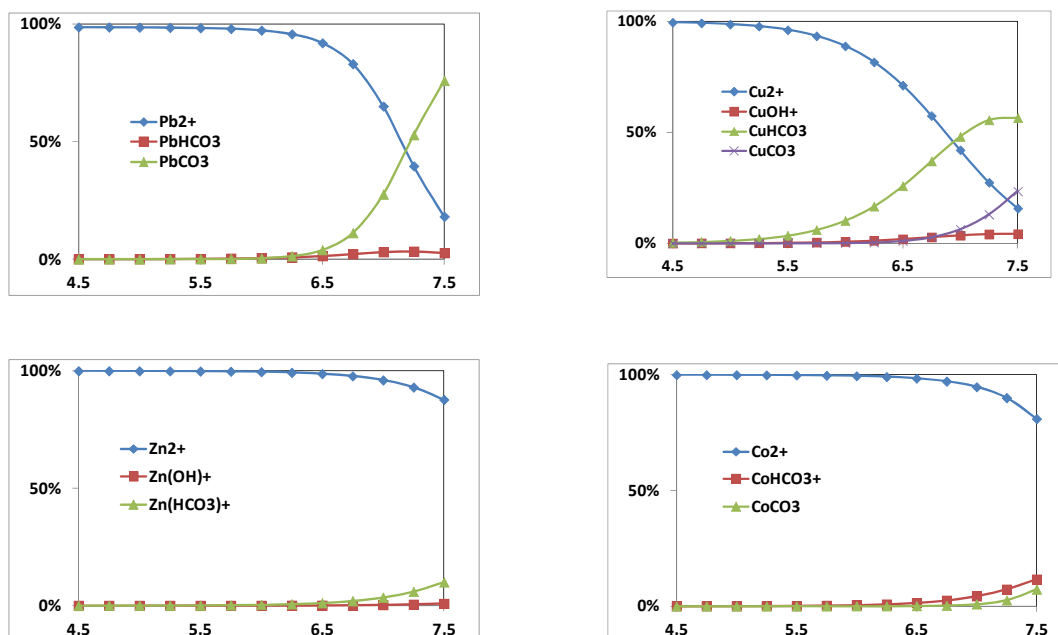
Tabell 13: Beskrivning av de kemiska förhållanden som användes vid modelleringen.

SIM	CO ₂ (ppm)	Na, Ca [mM]	Al, Fe, Mn [μM]	MnO ₂ [mg L ⁻¹]	Lera [mg L ⁻¹]	DOC [mg L ⁻¹]	Metaller [nM]	SO ₄ [mM]	Cl [mM]
1	500	0.3,0.05	0,0,0	0	0	0	X	0.025	0.3
2	500	0.3,0.05	20,25.5	0	10	10	X	0.025	0.3
3	500	0.3,0.05	20,25,5	0.1	10	10	X	0.025	0.3

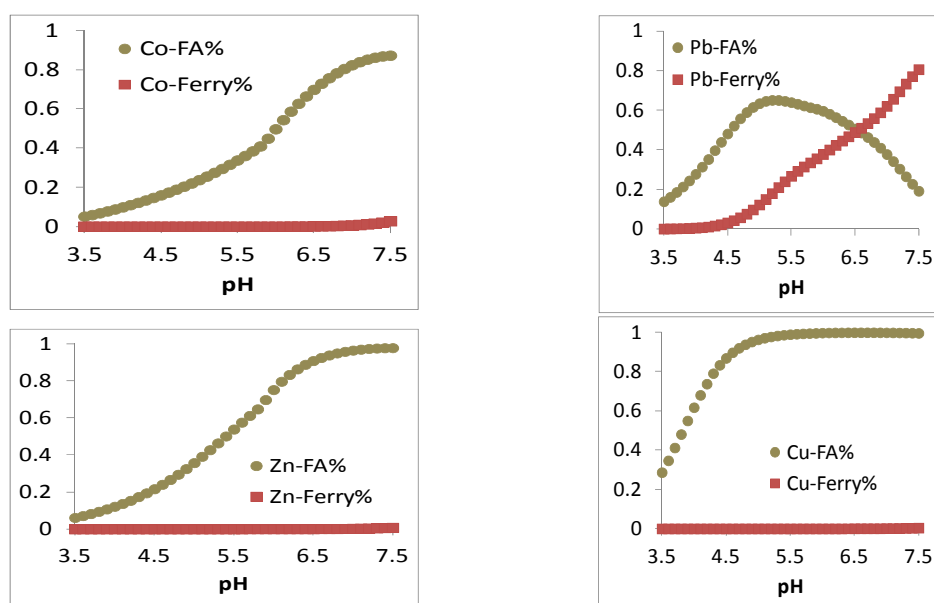
Metaller: X [nM] (**ppb**) = Cu [45] (**3**) , Zn [230] (**15**) , Co [500] (**30**) , Ni [500] (**30**) , Cd [0.5] (**0.05**) och Pb [50] (**10**) Dessa värden anses vara höga.

I frånvaro av partiklar eller humus dominerar för Metallerna Pb, Cu, Zn och Co de fria formerna $\text{Me}^{2+}_{(\text{aq})}$ i vatten med pH under 6. Med stigande pH ökar andel karbonatbundna ($\text{MeHCO}_3^{+}_{(\text{aq})}$),

$\text{MeCO}_3(\text{aq})$) eller hydroxidbundna $(\text{MeOH}^+)_{(\text{aq})}$ metaller. Alla metaller befinner sig dock till 100% i vattenfasen om $\text{pH} < 7$.



Figur 20: Förekomst av olika typer av metaller i jonisk form som funktion av pH utan närvaro av humus eller mineraliska kolloider för metallerna bly, koppar, zink och kobolt.

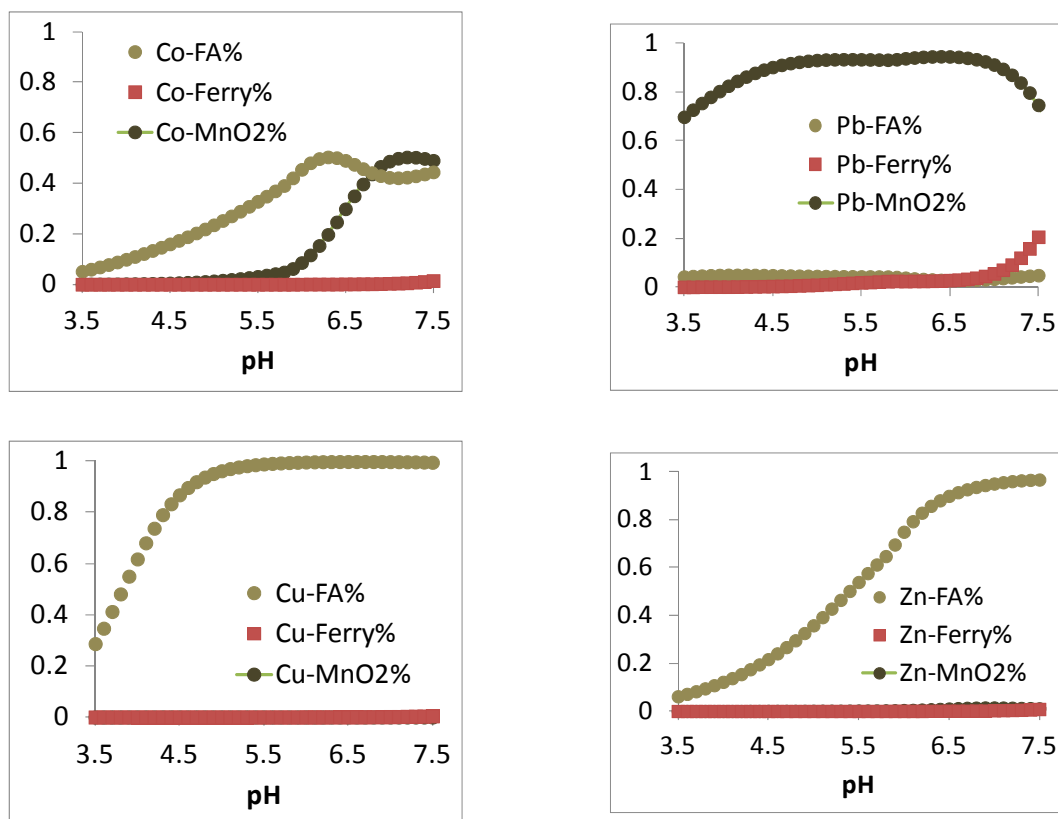


Figur 21: Förekomst av olika typer av metaller i jonform som funktion av pH i närvaro av humus men utan mineraliska kolloider för metallerna bly, koppar, zink och kobolt.

I närvaro av humus, järn- eller manganpartiklar förändras denna bild grundläggande.

Enligt ovanstående speciering så binder Humus främst till $\text{Cu} > \text{Pb} > \text{Co} = \text{Zn}$ medan ferrihydrit binder främst till $\text{Pb} > \text{Co} > \text{Cu} > \text{Zn}$. Av dessa fyra metaller är det bara Pb som binder i mätbara mängder till ferrihydrit. Vid pH över 6.5 binder mer än hälften av all bly till ferrihydrit. Bortser

man från manganpartiklar (svarta linjer i figur nedan) förändras förekomsten ytterligare särskild för ämnena Pb och Co.



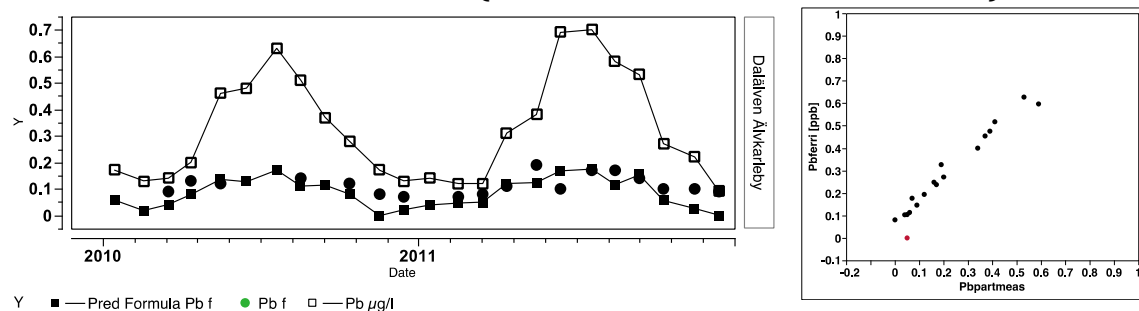
Figur 22: Förekomst av olika typer av metaller i jonform som funktion av pH i närvaro av humus och mineraliska kolloider (MnO₂ och ferrihydrit) för metallerna bly, koppar, zink och kobolt.

Närvaro av MnO₂ påverka både hur Co och Pb föreligger medan både Zn och Cu inte verka binder till MnO₂ ytor enligt modellen under de rådande förhållandena.

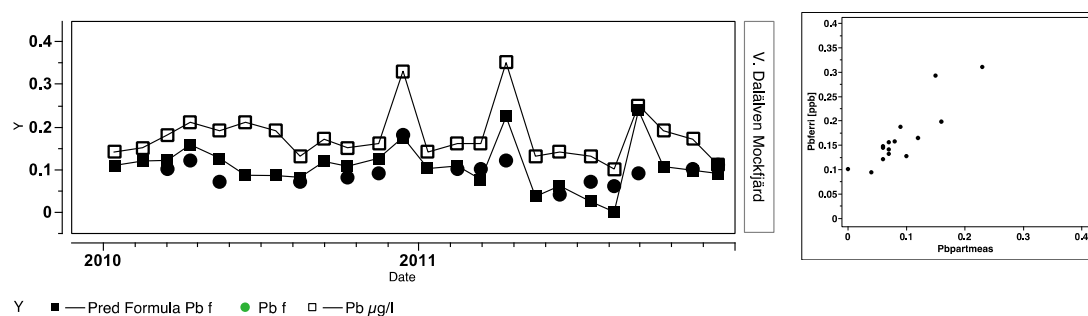
Mindre information finns tillgänglig för ämnena As, Cr och V. Alla dessa ämnen påverkas av redoxförhållanden. Under oxiderande förhållanden binder alla tre hård till ferrihydrit. As är dessutom känd för att kunna bilda en del komplex med små organiska syror.

De ovanstående beräkningarna visa hur fördelningen mellan den lösta och partikulära fasen kan påverkas för metallerna Pb och Co. Det är rimligt att anta att andelen partikulärt Cr och V är signifikant under oxiderade förhållanden.

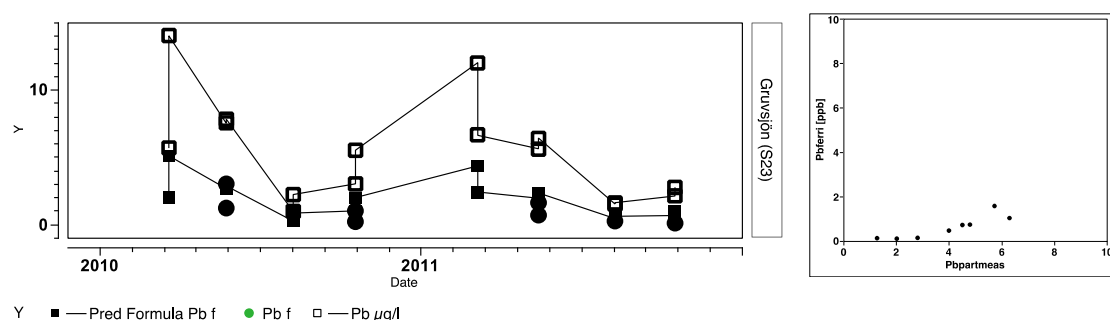
APPENDIX 4: TIDSSERIER FÖR BLY (FÖR PROVERNA FRÅN DALARNAS LÄN)



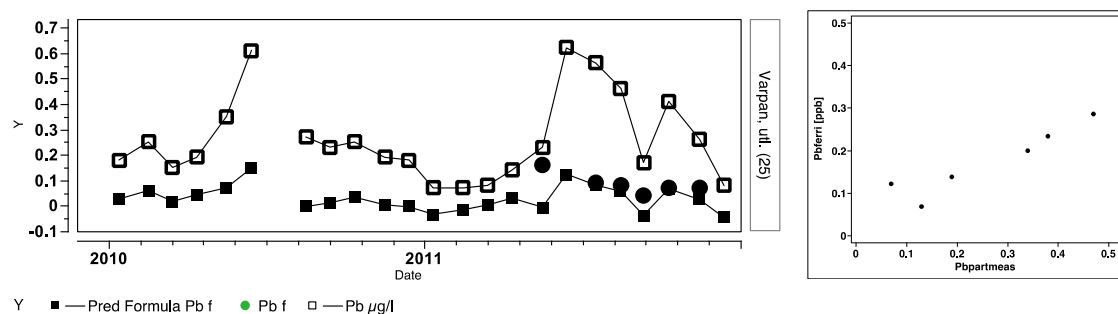
Figur 23: Tidsserier för uppmätt filtrerad bly (Pb_f) och totalhalt bly (Pb) och jämförelse mellan beräknad halt by bundet till ferrihydrit samt uppmätt halt bly i partikulär form i $\mu g/l$ för Dalälven Älkarleby.



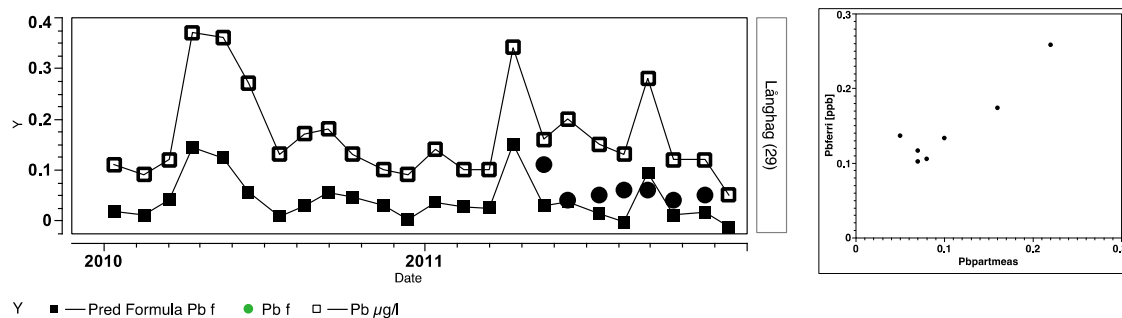
Figur 24: Tidsserier för uppmätt filtrerad bly (Pb_f) och totalhalt bly (Pb) och jämförelse mellan beräknad halt by bundet till ferrihydrit samt uppmätt halt bly i partikulär form i $\mu g/l$ för V. Dalälven Mockfjärd



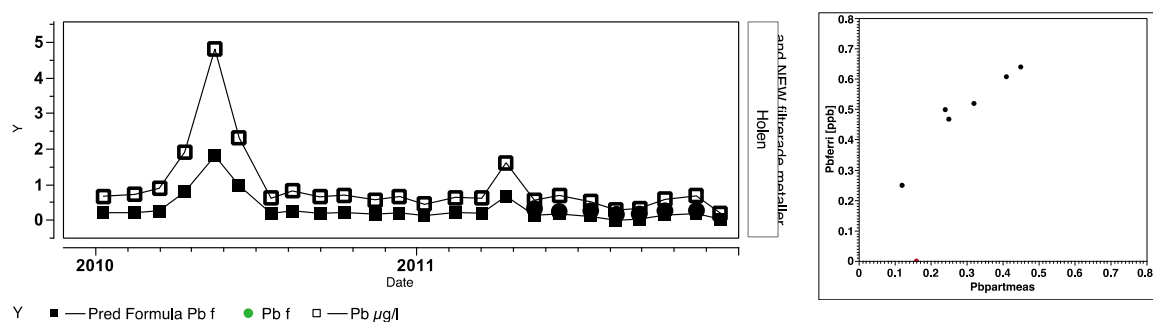
Figur 25: Tidsserier för uppmätt filtrerad bly (Pb_f) och totalhalt bly (Pb) och jämförelse mellan beräknad halt by bundet till ferrihydrit samt uppmätt halt bly i partikulär form i $\mu g/l$ för Grusjön för båda provtagna djup (0.5 och 21m).



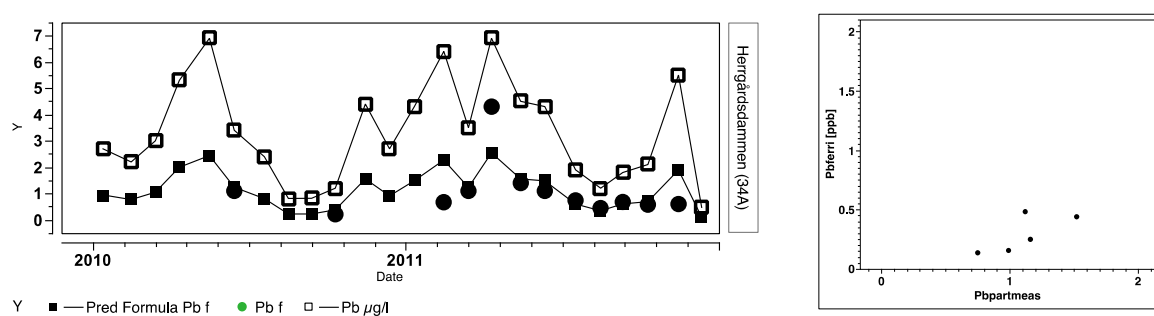
Figur 26: Tidsserier för uppmätt filtrerad bly (Pb_f) och totalhalt bly (Pb) och jämförelse mellan beräknad halt by bundet till ferrihydrit samt uppmätt halt bly i partikulär form i $\mu g/l$ för Varpan



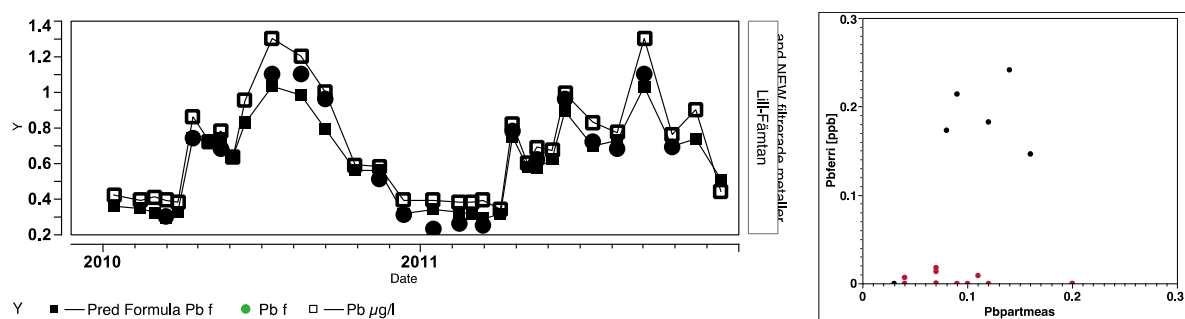
Figur 27: Tidsserier för uppmätt filtrerad bly (Pb_f) och totalhalt bly (Pb) och jämförelse mellan beräknad halt by bundet till ferrihydrit samt uppmätt halt bly i partikulär form i ug/l för Långhag



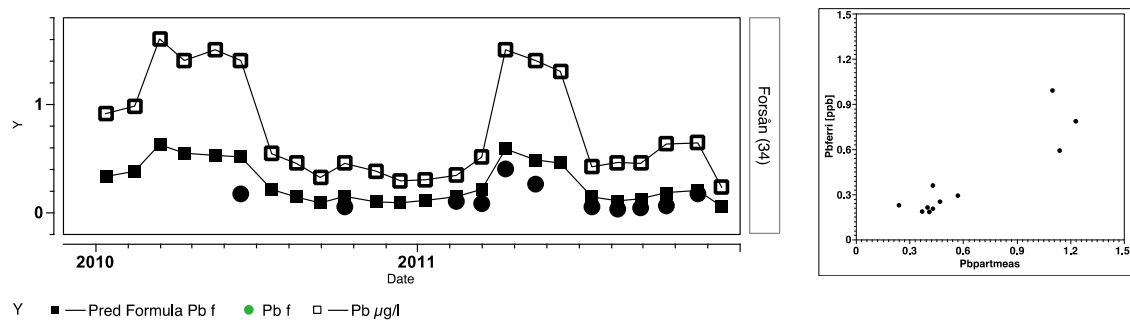
Figur 28: Tidsserier för uppmätt filtrerad bly (Pb_f) och totalhalt bly (Pb) och jämförelse mellan beräknad halt by bundet till ferrihydrit samt uppmätt halt bly i partikulär form i ug/l för Hølen



Figur 29: Tidsserier för uppmätt filtrerad bly (Pb_f) och totalhalt bly (Pb) och jämförelse mellan beräknad halt by bundet till ferrihydrit samt uppmätt halt bly i partikulär form i ug/l för Herrgårdssdammen

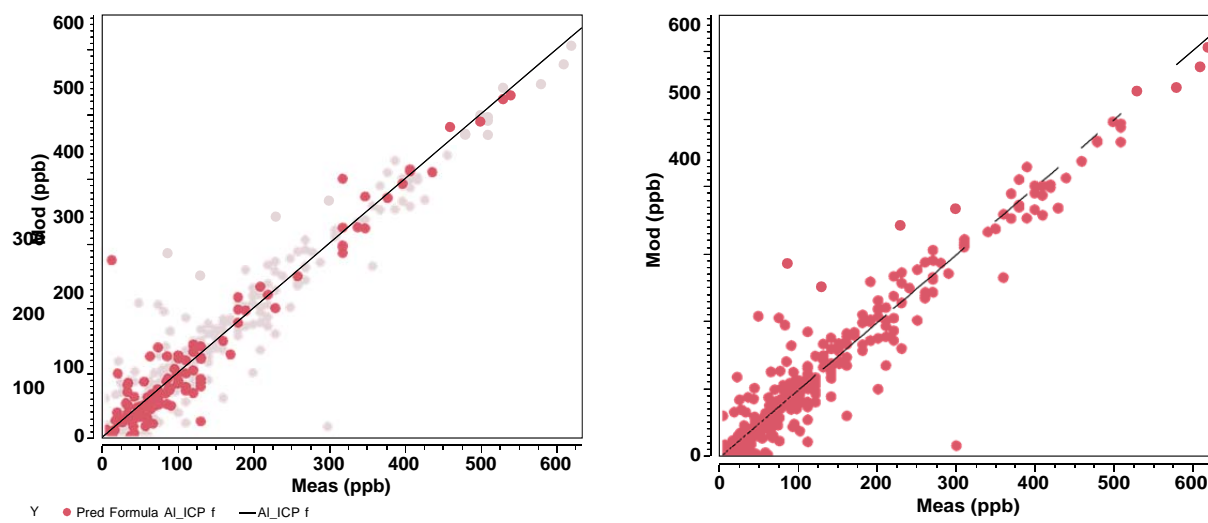


Figur 30: Tidsserier för uppmätt filtrerad bly (Pb_f) och totalhalt bly (Pb) och jämförelse mellan beräknad halt by bundet till ferrihydrit samt uppmätt halt bly i partikulär form i ug/l för Lill-Fämtan (nästan inget partikulärt bly)

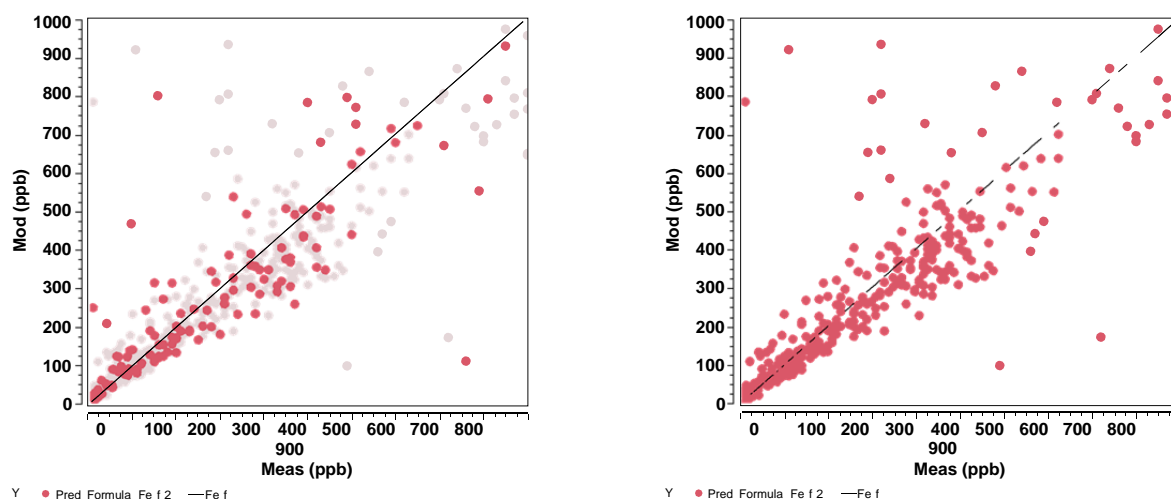


Figur 31: Tidsserier för uppmätt filtrerad bly (Pb_f) och totalhalt bly (Pb) och jämförelse mellan beräknad halt by bundet till ferrihydrit samt uppmätt halt bly i partikulär form i µg/l för Forsån

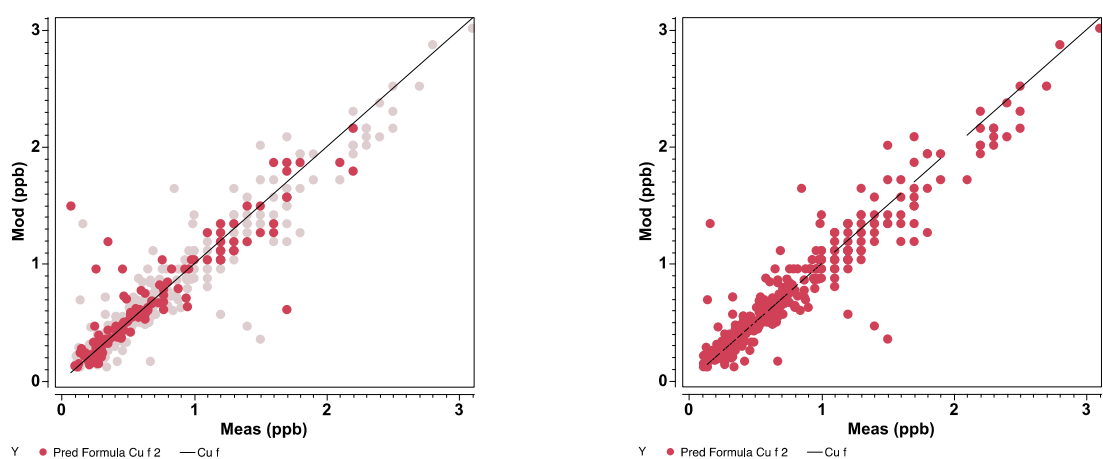
APPENDIX 5: VALIDERING AV DE EMPIRISKA MODELLERNA



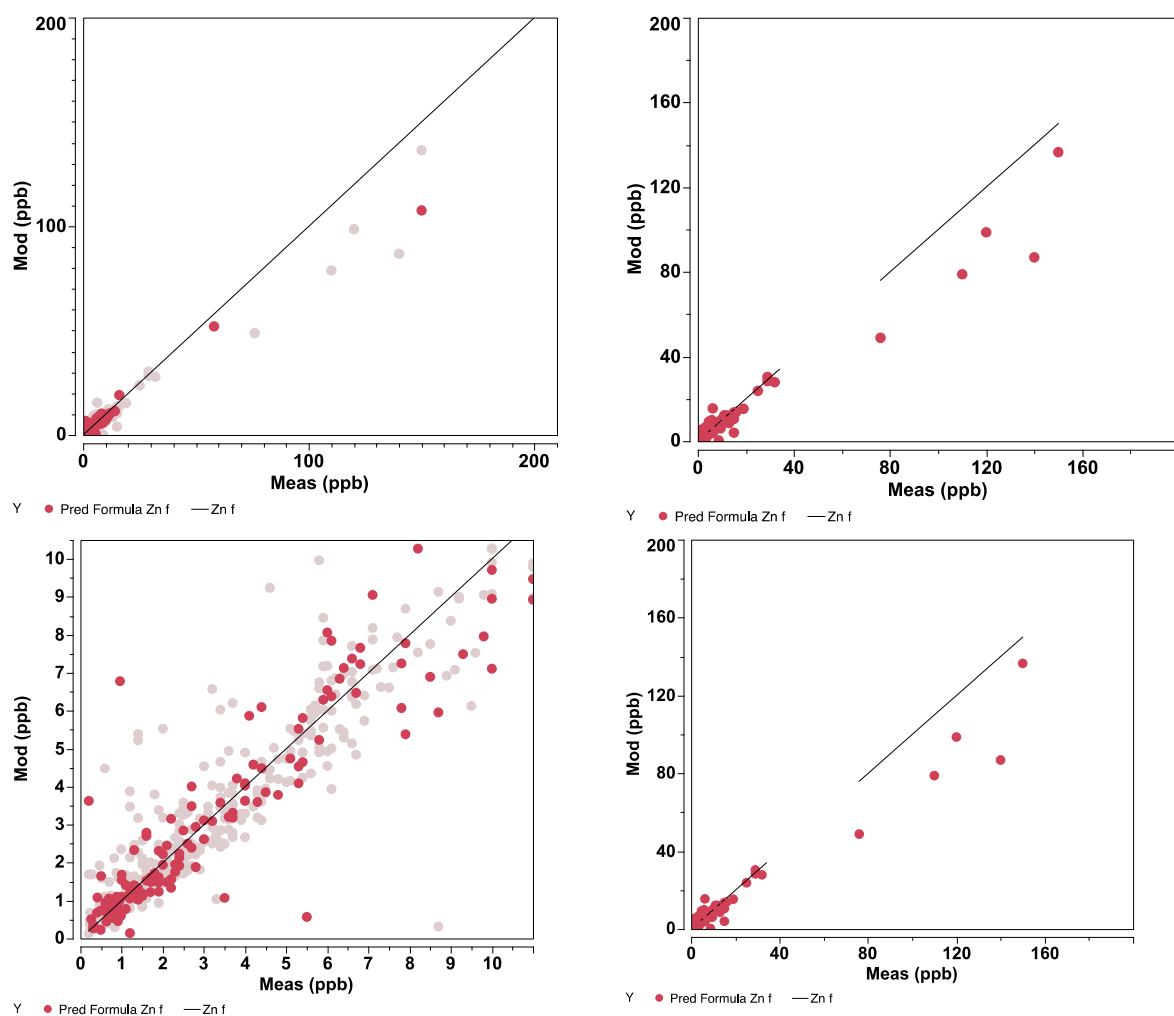
Figur 32: Jämförelse mellan uppmätt halt lösta metaller och beräknad halt lösta metaller för valideringsdatasetet (till vänster) och kalibreringsdatasetet för Aluminium (Al)



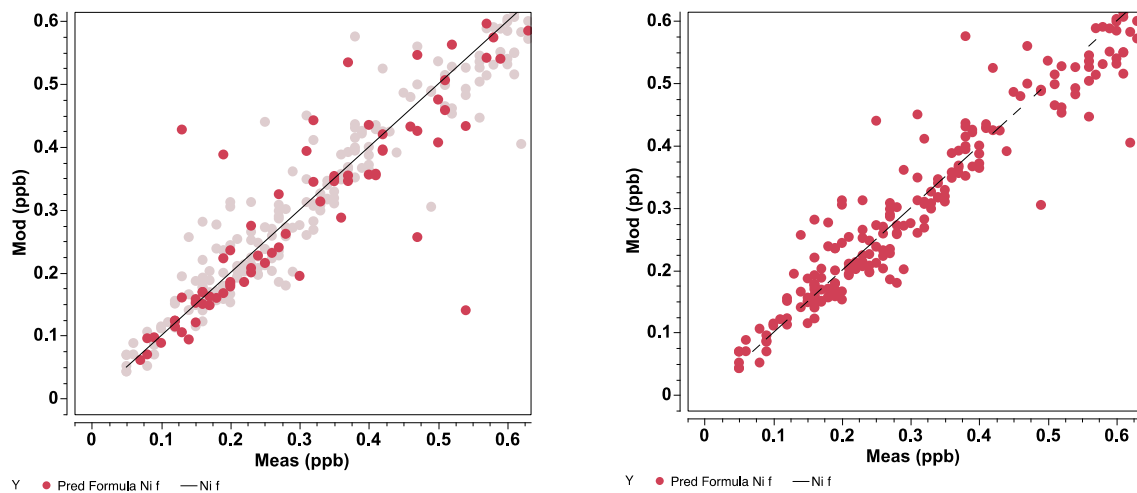
Figur 33: Jämförelse mellan uppmätt halt lösta metaller och beräknad halt lösta metaller för valideringsdatasetet (till vänster) och kalibreringsdatasetet för Järn (Fe)



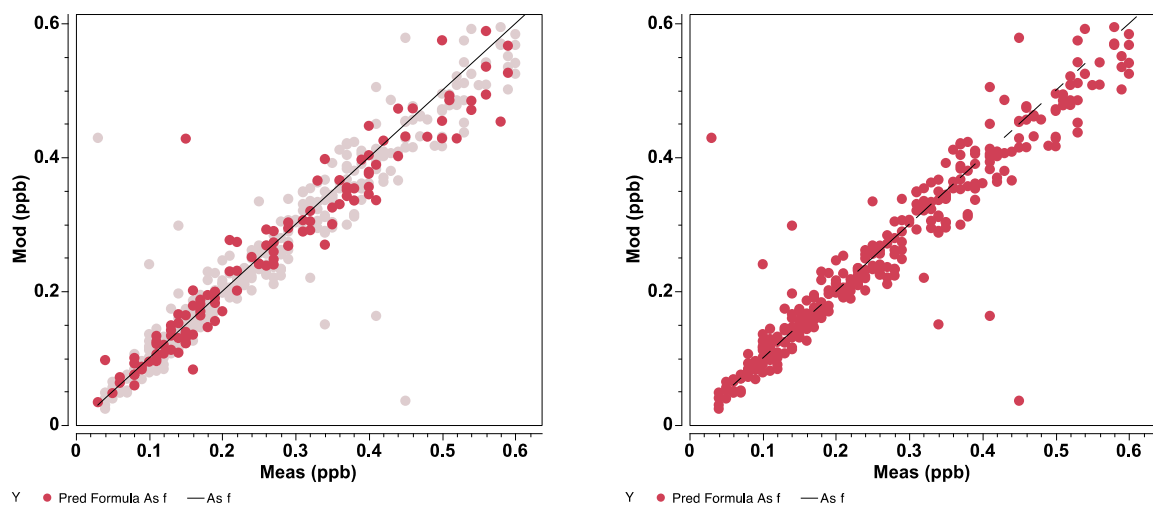
Figur 34: Jämförelse mellan uppmätt halt lösta metaller och beräknad halt lösta metaller för valideringsdatasetet (till vänster) och kalibreringsdatasetet för Koppar (Cu)



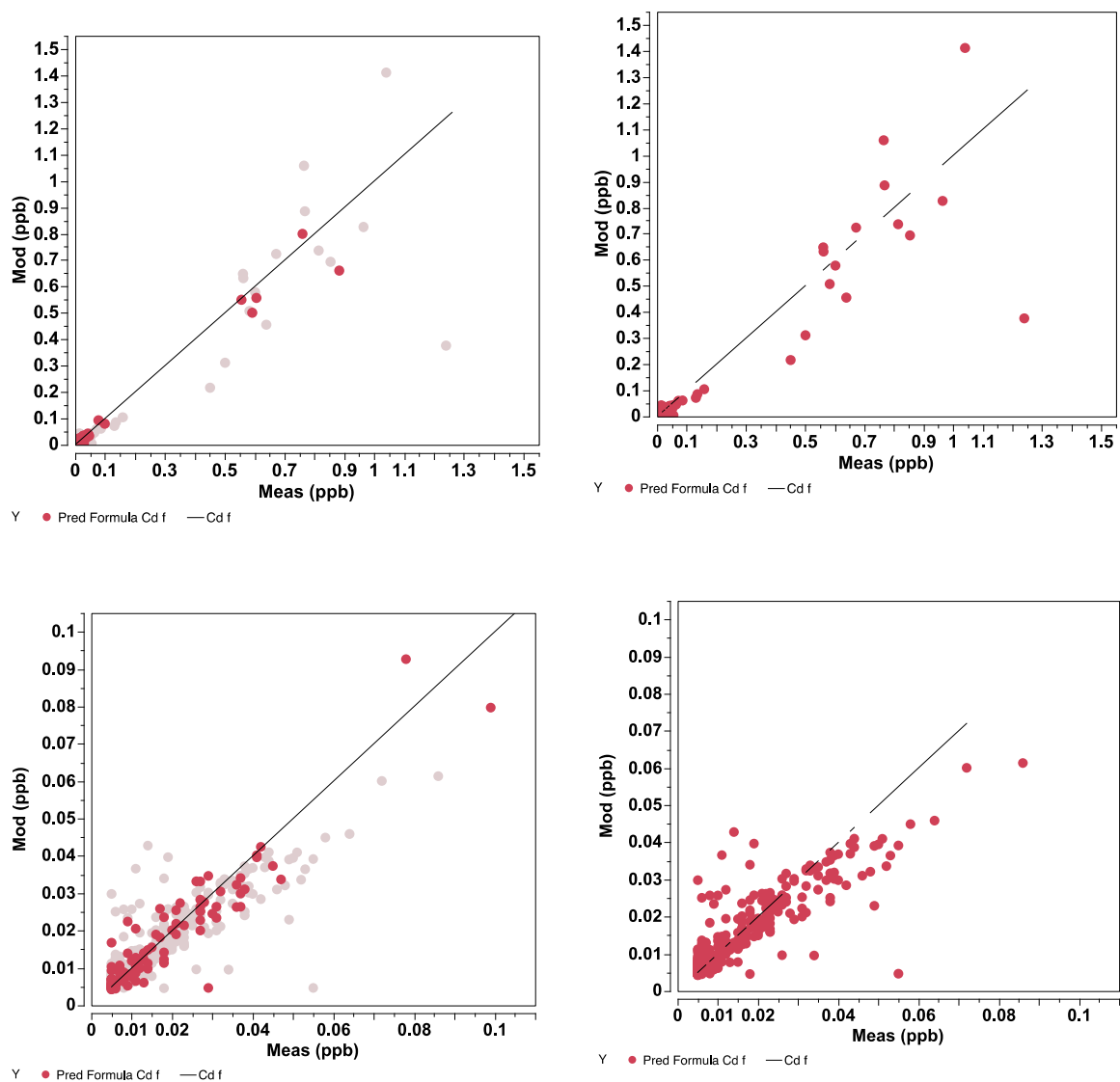
Figur 35: Jämförelse mellan uppmätt halt lösta metaller och beräknad halt lösta metaller för valideringsdatasetet (till vänster) och kalibreringsdatasetet för Zink (Zn)



Figur 36: Jämförelse mellan uppmätt halt lösta metaller och beräknad halt lösta metaller för valideringsdatasetet (till vänster) och kalibreringsdatasetet för Nickel (Ni)



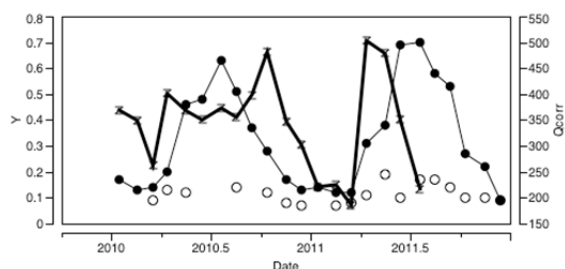
Figur 37: Jämförelse mellan uppmätt halt lösta metaller och beräknad halt lösta metaller för valideringsdatasetet (till vänster) och kalibreringsdatasetet för Arsenik (As)



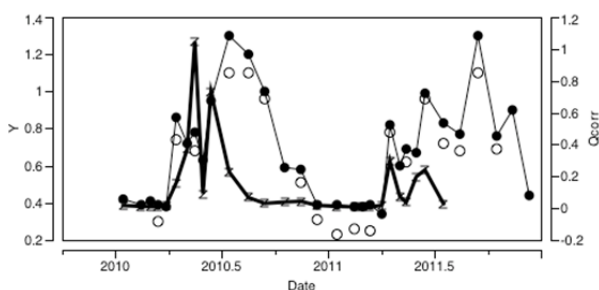
Figur 38: Jämförelse mellan uppmätt halt lösta metaller och beräknad halt lösta metaller för valideringsdatasetet (till vänster) och kalibreringsdatasetet för Kamium (Cd)

APPENDIX 6: EFFEKT AV FLÖDE (FÖR PROVERNA FRÅN DALARNAS LÄN)

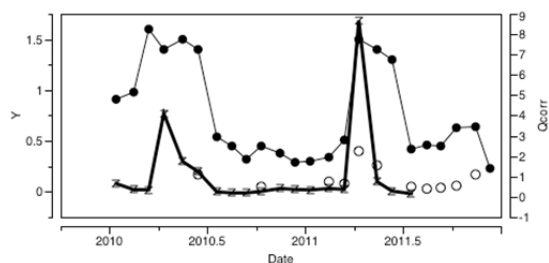
De beräknade flöden från HYPE kan plottas tillsammans med Me_{frac} . Här valdes att göra detta för bly eftersom den temporala och spatiala variationen är störst för detta ämne.



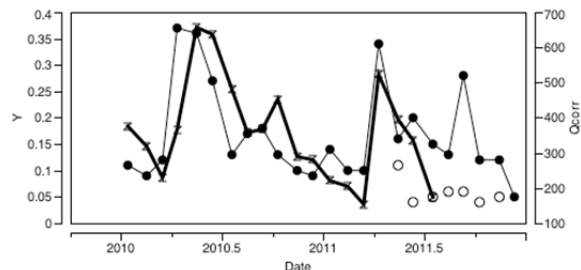
Dalälven Älvkarleby



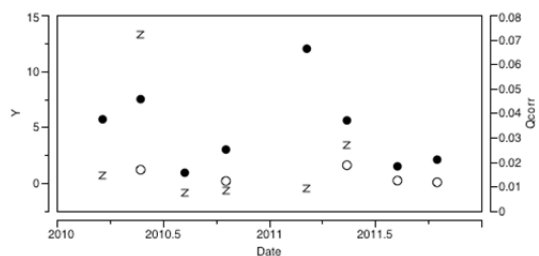
Lill-Fämtan



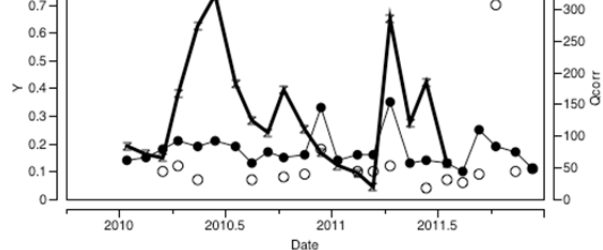
Forsån



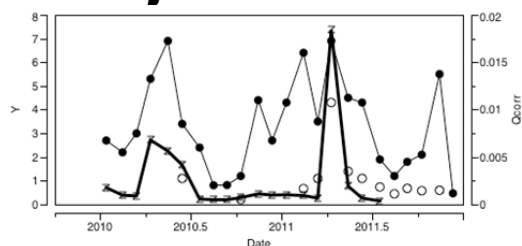
Långhag



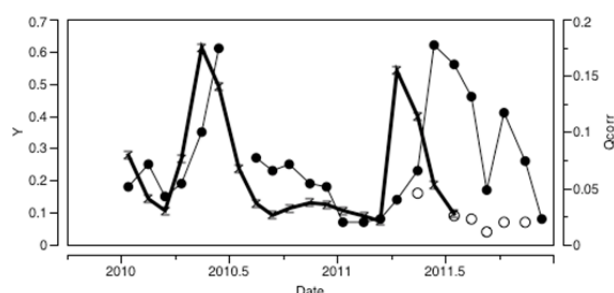
Gruvsjön



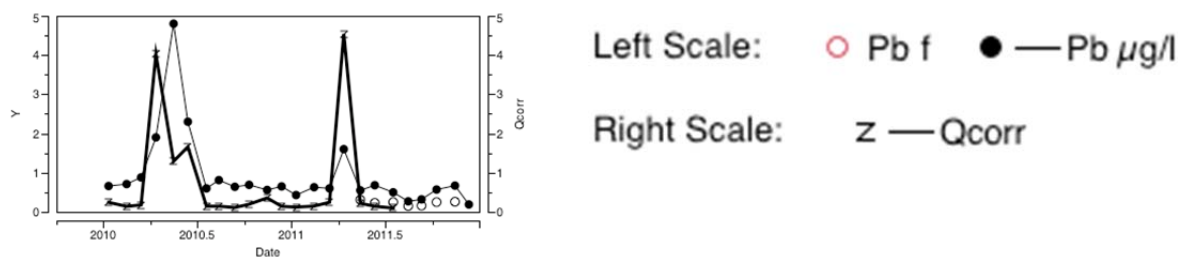
V. Dalälven Mockfjärd



Herrgårdsdammen



Varpan



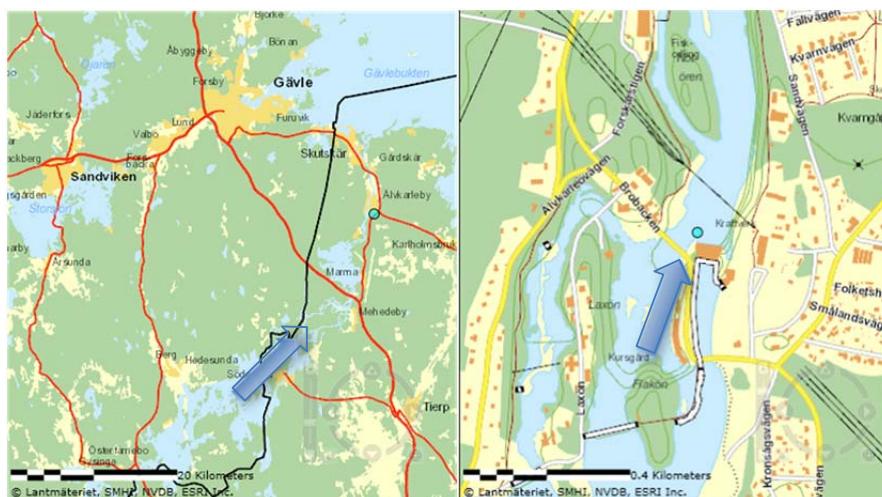
Holen

Figur 32: Tidserier för Hype flöde (Qcorr), totalhalt bly (Pb $\mu\text{g/l}$) och koncentration av filtrerad bly (Pb f) för de 9 studerade områden.

För de flesta områdena hittas tydliga samband mellan tidsserierna av metallhalterna i löst (Pb f) och totalhalterna (Pb) även om det kan uppträda några förskjutningarna. Eftersom flöden är modellerade är det oklart om metaller mobiliseras innan eller efter de höga flödena. I Dalälven Älvkarleby sammanfaller höga flöden med hög andel partikulärt bly.

APPENDIX 7: KARTA ÖVER OMRÅDEN (FÖR PROVERNA I DALARNAS LÄN)

För att få en bättre bild på de olika områdena hämtades kartmaterial över områden i två eller tre olika skalor från vatteninformationssystemet VISS (<http://www.viss.lst.se/>). Den ungefärliga vattenflödesriktning indikeras med blåa pilar.



<http://www.viss.lst.se/Stations.aspx?stationEUID=SE671742-158974>

Dalälven Älvkarleby



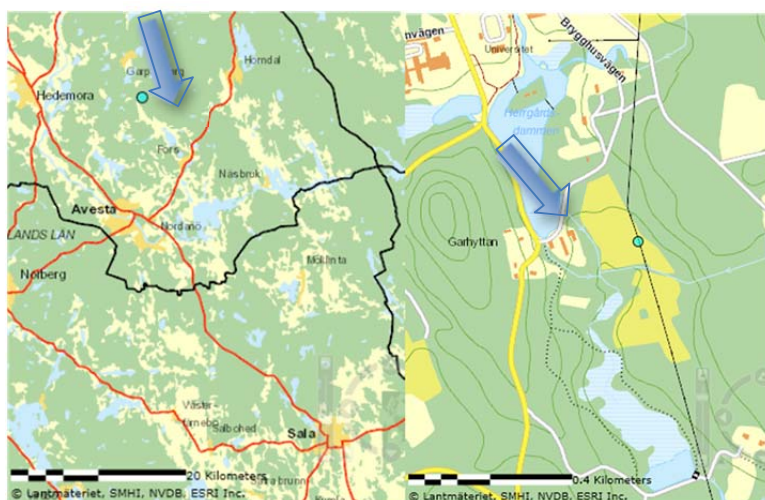
<http://www.viss.lst.se/Stations.aspx?stationEUID=SE667462-152735>

Forsån (Pappersindustri i byn Fors)



<http://www.viss.lst.se/Waters.aspx?waterEUID=SE668561-152192>

Gruvsjön (påverkad av Gruvindustri i Garpenberg)



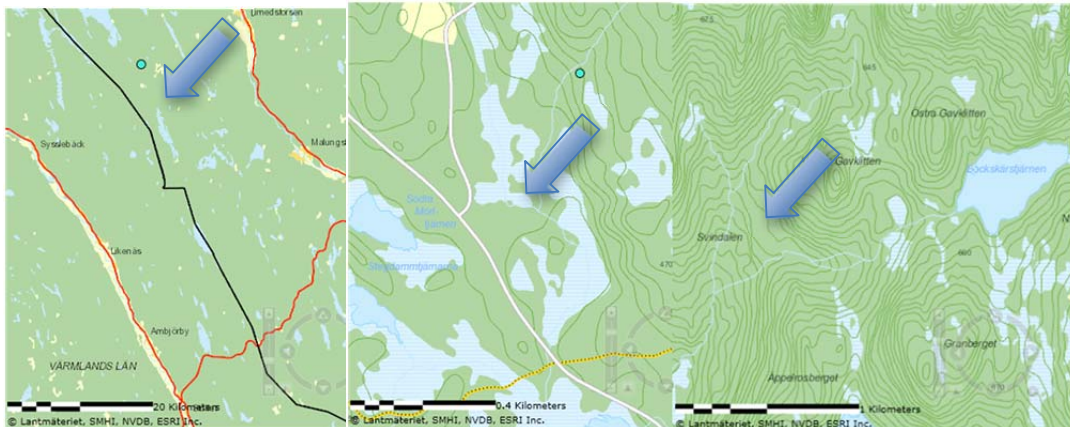
<http://www.viss.lst.se/Stations.aspx?stationEUID=SE668460-152235>

Herrgårdssdammen (påverkad av gruvindustri i Garpenberg)



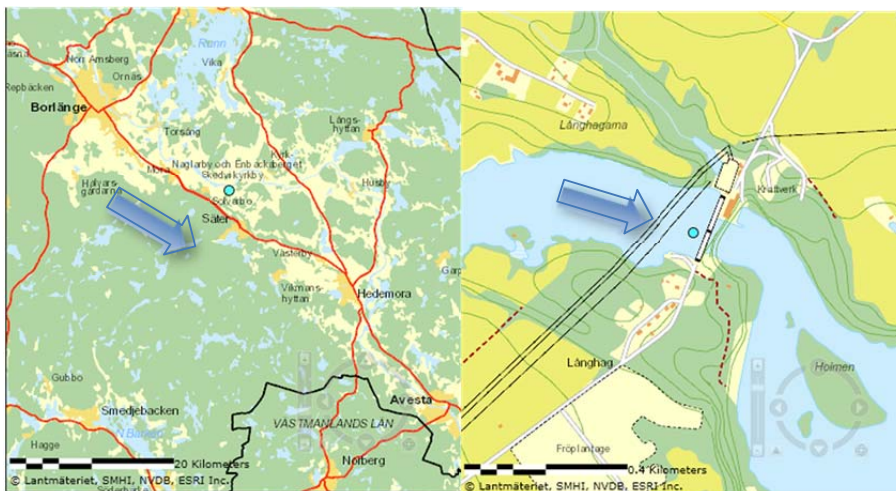
<http://www.viss.lst.se/Stations.aspx?stationEUID=SE668516-150717>

Holen (Kanske påverkad av lantbruk och en sjö med namnet Lerviken)



<http://www.viss.lst.se/Stations.aspx?stationEUID=SE675032-135400>

Lill-Fämtan (skogsområde med större sjöandel Bockskärtsjärnen).



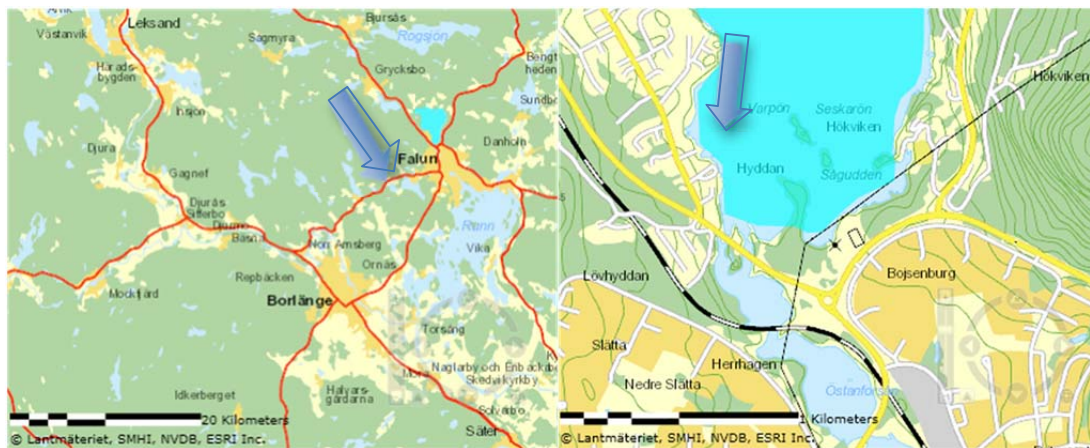
<http://www.viss.lst.se/Stations.aspx?stationEUID=SE669764-149495>

Långhag (innanför kraftstationen nerströms Borlänge)



<http://www.viss.lst.se/Stations.aspx?stationEUID=SE670757-145007>

V. Dalälven Mockfjärd (Dalälven innan utloppet av Siljan).



<http://www.viss.lst.se/Waters.aspx?waterEUID=SE672346-148906>

Varpan (Uppströms Falun)